

# INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen

Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

**Andreas Reiser**

aus Pforzheim

Tag der mündlichen Prüfung: 9.2.2005



# **Glasübergang niedermolekularer organischer Flüssigkeiten unter Druck**

---

**Dielektrische und dilatometrische Studien**

Gutachter: Prof. Dr. Siegfried Hunklinger  
Prof. Dr. Heinz Horner



Der Einfluss von hohem hydrostatischen Druck auf den Glasübergang von organischen Flüssigkeiten bestehend aus kleinen Molekülen wird im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt. Dielektrische Relaxationsspektroskopie wird zur Beobachtung der Reorientierungsdynamik der Systeme eingesetzt, Dilatometrie liefert die Zustandsgleichung der untersuchten Substanzen im Druck-Temperatur-Bereich zwischen Atmosphärendruck und 700 MPa bei Temperaturen zwischen 130 K und 300 K. Die untersuchten Systeme sind die einkomponentigen Glasbildner meta-Fluoranilin, Glycerin und Propylencarbonat sowie binäre Mischungen aus meta-Toluidin, Salol und meta-Cresol jeweils als Mischungspartner von Anilin bei verschiedenen Konzentrationen. Gläser lassen sich isobar, isotherm und isochor herstellen. Zentral ist die Fragestellung nach der Wegabhängigkeit des Glasübergangs und der Relaxationsdynamik im Glas, insbesondere der Sekundärrelaxationen. Es gibt für die Primärrelaxation einen Skalierungsparameter in den nur Temperatur, Volumen und ein systemabhängiger Exponent eingehen. Die Fragilität, ein Maß für die Steilheit des Glasübergangs, ist im Rahmen der Messgenauigkeit druckunabhängig. Die Art der Druckabhängigkeit, die Weg- und Zeitabhängigkeit der Sekundärrelaxation deuten auf Clusterbildung hin. Denselben Schluss lässt auch die bei den Mischsystemen beobachtete Sekundärrelaxation zu.

## Glass transition of small-molecule organic liquids under pressure

In this thesis the influence of high hydrostatic pressure on the glass transition of small-molecule organic glass formers is presented. To reveal the reorientational dynamics of the molecules in the system dielectric relaxation spectroscopy is used. Dilatometric studies give insight into the equation of state of the investigated systems in the pressure range up to 700 MPa and temperatures between 130 K and 300 K. The samples under investigation are the neat glass formers meta-fluoroaniline, glycerol and propylene carbonate as well as the binary mixtures consisting of meta-toluidine, salol and meta-cresol as mixing partners of aniline. The main points of interest are the dependence of the glass transition on the thermodynamic path and relaxation dynamics within the glassy state (secondary relaxations). Starting from the liquid the glassy state can be reached isobarically, isothermally and isochorically. We found a scaling parameter for the primary relaxation based on temperature, volume and a material dependent exponent only. Fragility which is a measure for the steepness of the glass transition does not show a pressure dependence within the experimental error. The results obtained by the neat and binary systems suggest the existence of clusters within the glass consisting of a few molecules, which might be responsible for the slow secondary process.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Phänomenologie und Modelle</b>	<b>3</b>
2.1	Allgemeines . . . . .	3
2.1.1	Glasübergang . . . . .	3
2.1.2	Glaszustand . . . . .	5
2.2	Empirie . . . . .	6
2.3	Modelle und Theorien . . . . .	8
2.3.1	Adam-Gibbs-Modell . . . . .	8
2.3.2	Freies Volumen . . . . .	9
2.3.3	Energiehyperfläche nach Goldstein . . . . .	10
2.3.4	Clustermodelle und Polyamorphismus: Islands of Mobility, Locally Preferred Structure . . . . .	11
2.3.5	Netzwerktheorie . . . . .	13
2.3.6	Modenkopplungstheorie . . . . .	13
2.3.7	Replika-Theorie . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Experiment</b>	<b>19</b>
3.1	Druckerzeugung und Druckzellen . . . . .	19
3.1.1	Hochdruckpumpe . . . . .	19
3.1.2	Druckzelle und Verbindungsleitungen . . . . .	20
3.1.3	Hochdruckdurchführung und Bridgman-Dichtung . . . . .	21
3.1.4	Sicherheit . . . . .	22
3.2	Kühlkreislauf . . . . .	23
3.3	Dilatometrie . . . . .	24
3.4	Dielektrische Spektroskopie . . . . .	28
3.4.1	Prinzip und Messgrößen . . . . .	28
3.4.2	Polarisationsmechanismen und Relaxation . . . . .	29

---

3.4.3	Realisierung . . . . .	30
3.4.4	Durchführung des dielektrischen Experiments und $\alpha$ - $\beta$ -Szenario . . .	32
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>35</b>
4.1	Meta-Fluoranilin . . . . .	35
4.1.1	Kompressibilität, thermischer Ausdehnungskoeffizient und Zustands- gleichung . . . . .	36
4.1.2	Isochrone dielektrische Messungen . . . . .	40
4.1.3	Frequenzabhängige dielektrische Messungen, Rohdaten . . . . .	43
4.1.4	Kurvenform der $\alpha$ -Relaxation und Superpositionsprinzipien . . . . .	44
4.1.5	Druck- und Temperaturabhängigkeit der $\alpha$ -Relaxation . . . . .	47
4.1.6	Druckabhängigkeit der Glasübergangstemperatur . . . . .	49
4.1.7	Fragilität . . . . .	50
4.1.8	Dichte-Temperatur-Skalierung . . . . .	51
4.1.9	Druckabhängigkeit der $\beta$ -Relaxation . . . . .	52
4.2	Propylencarbonat . . . . .	57
4.2.1	Kompressibilität, thermischer Ausdehnungskoeffizient und Zustands- gleichung . . . . .	57
4.2.2	Frequenzabhängige dielektrische Messungen, Rohdaten . . . . .	60
4.2.3	Kurvenform der $\alpha$ -Relaxation und Superpositionsprinzipien . . . . .	60
4.2.4	Druck- und Temperaturabhängigkeit der $\alpha$ -Relaxation . . . . .	62
4.2.5	Druckabhängigkeit der Glasübergangstemperatur . . . . .	64
4.2.6	Fragilität . . . . .	65
4.2.7	Dichte-Temperatur-Skalierung . . . . .	65
4.3	Glycerin . . . . .	66
4.3.1	Kompressibilität, thermischer Ausdehnungskoeffizient und Zustands- gleichung . . . . .	66
4.3.2	Frequenzabhängige dielektrische Messungen, Rohdaten . . . . .	70
4.3.3	Kurvenform der $\alpha$ -Relaxation und Superpositionsprinzipien . . . . .	70
4.3.4	Druck- und Temperaturabhängigkeit der $\alpha$ -Relaxation . . . . .	72
4.3.5	Glasübergangstemperatur unter Druck . . . . .	74
4.3.6	Fragilität . . . . .	75



---

4.3.7	Dichte-Temperatur-Skalierung . . . . .	75
4.4	Binäre Mischungen . . . . .	77
4.4.1	meta-Toluidin–Anilin–Mischungen . . . . .	77
4.4.2	Frequenzabhängige dielektrische Messungen . . . . .	77
4.4.3	Salol–Anilin–Mischungen . . . . .	82
4.4.4	meta-Cresol–Anilin–Mischungen . . . . .	84
4.4.5	Mögliche Ursachen der Sekundärrelaxation . . . . .	85
4.5	Vergleichende Diskussion . . . . .	87
4.5.1	Spektrale Form der $\alpha$ -Relaxation und die Frage nach der Existenz einer $\beta$ -Relaxation . . . . .	87
4.5.2	Wege in den Glaszustand: Der isobare, isotherme und isochore Glasüber- gang . . . . .	88
4.5.3	Grüneisenparameter $\gamma_G$ . . . . .	89
4.5.4	Skalierungsparameter $1/(TV_r^w)$ . . . . .	90
4.5.5	Aktivierungsvolumina . . . . .	92
4.5.6	Fragilität unter Druck . . . . .	94
4.5.7	Gute und schlechte Glasbildner . . . . .	95
4.5.8	Modell zum Glasübergang . . . . .	95
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>99</b>
5.1	Zusammenfassung . . . . .	99
5.2	Ausblick . . . . .	101
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>103</b>
	<b>Dank</b>	<b>109</b>



# 1. Einleitung

Was ist ein Glas? Wie geordnet ist ein Glas? Welcher Mechanismus steckt hinter dem Glasübergang, dem Erstarren einer Flüssigkeit unter Vermeidung von Kristallisation? Was sind die Voraussetzungen dafür, dass eine Flüssigkeit zu Glas erstarrt?

Der Glasübergang ist aktuell eine der herausforderndsten Fragestellungen der Physik der kondensierten Materie. Anderson nennt ihn das vermutlich tiefste und interessanteste Problem der Festkörpertheorie [1], Donth [2] bezeichnet den Glasübergang als ein Phänomen mit biologischer Komplexität und stellt in Frage, ob es prinzipiell ein umfassendes Verständnis der Problematik geben kann. Darüberhinaus ist die Verbindung zwischen Glasübergang und den universellen Tieftemperatureigenschaften amorpher Festkörper nicht klar.

Ein Zugang, Gläser besser zu verstehen, ist die Untersuchung des Glasübergangs, des Übergangs von der hochviskosen Flüssigkeit zum Festkörper. Die übliche Art Gläser herzustellen besteht darin, eine Schmelze hinreichend schnell abzukühlen. Man unterscheidet gute und schlechte Glasbildner: Gute Glasbildner kann man praktisch beliebig langsam abkühlen ohne dass Kristallisation auftritt. Oxidische Schmelzen wie gewöhnliches Fensterglas aber auch gewisse organische Glasbildner wie Glycerin sind Vertreter der guten Glasbildner. Schlechte Glasbildner, dazu gehören beispielsweise Metalle, erfordern Kühlraten im Bereich einiger  $10^6$  K/s.

Der klassische Weg ein Glas durch Abkühlen einer Schmelze herzustellen ist nicht der einzige thermodynamische Weg, der, beginnend in der Flüssigkeit, im Glaszustand endet. Die thermodynamische Variable Druck, die lange Zeit als die „vergessene“ thermodynamische Variable galt, bietet einzigartige Möglichkeiten, mit dem Glasübergang zu experimentieren. Man kann durch Einbeziehen des Drucks beliebige Wege in der Druck-Temperatur-Ebene beschreiten. Welche davon induzieren einen Glasübergang? Gibt es eine kritische Dichte, bei der der Glasübergang auftritt? Ist der Glaszustand wegabhängig?

Die zu erreichenden Drücke für eine umfassende Untersuchung des Glasübergangs niedermolekularer organischer Glasbildner liegen typischerweise im GPa-Bereich, wobei die Temperaturen zwischen 100 K und Zimmertemperatur variieren. Aus dieser Anforderung an Druck *und* Temperatur resultierten die meisten experimentellen Schwierigkeiten in der Vergangenheit. Hohen Druck bei Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur zu erzeugen ist dagegen einfacher. Daher beschränkt sich der Großteil der bisherigen Untersuchungen auf Substanzen mit höherer Glasübergangstemperatur [3, 4, 5, 6, 7, 8]. Diese bestehen meist aus größeren, chemisch nicht mehr „einfachen“ Molekülen. Hier können intramolekulare Freiheitsgrade relevant werden, was die Eignung dieser Systeme zur Untersuchung der Glasdynamik einschränkt. Ein Extrembeispiel ist die Seitenkettenbewegung in Polymersystemen. Deshalb strebt man chemisch möglichst einfache Systeme an, die aber typischerweise oben genannte experimentelle Komplikationen hinsichtlich Druck- und Temperaturbereich mit sich

bringen. Messungen an niedermolekularen, chemisch einfachen Glasbildnern sind daher selten [9, 10, 11, 12].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Aufbau konzipiert und realisiert, der es erlaubt, Messungen des relativen Volumen mittels Dilatometrie und dielektrische Spektroskopie zwischen Atmosphärendruck und 700 MPa für Temperaturen zwischen 130 K und 300 K durchzuführen. Dies eröffnet eine Fülle von Präparationsmöglichkeiten der zu untersuchenden Substanzen.

Wir wählten Meta-Fluoranilin, Propylencarbonat und Glycerin, die molekular einfache organische Glasbildner mit Modellcharakter in der Welt der organischen Glasbildner sind. Anhand dieser wollen wir den Glasübergang und die Relaxationsdynamik unterhalb der Glasübergangstemperatur unter hohem hydrostatischen Druck untersuchen. Der vorherrschende intermolekulare Bindungstyp bei meta-Fluoranilin und Glycerin sind Wasserstoffbrückenbindungen. Propylencarbonat ist ein Van-der-Waals-Glasbildner. Meta-Fluoranilin und Propylencarbonat sind sogenannte fragile Glasbildner [13], d.h. der Glasübergang setzt relativ scharf ein. Glycerin rangiert im Zwischenbereich zwischen fragil und stark. Ein starker Glasbildner ist beispielsweise Quarzglas. Meta-Fluoranilin zeigt tief im Glaszustand eine weitere ausgeprägte Relaxation, Propylencarbonat und Glycerin nicht. Somit geben diese drei chemisch einkomponentigen Systeme einen guten Überblick über das Feld der zahlreichen organischen Glasbildner. Als Mischsysteme werden meta-Toluidin-, Salol- und meta-Cresol-Anilin-Mischungen untersucht. Hierbei kann ausser Druck und Temperatur noch das Mischungsverhältnis variiert werden, was neue Einblicke verspricht.

Das permanente elektrische Dipolmoment der untersuchten Molekülglasbildner dient als Sonde bei dielektrischen Messungen für die Reorientierungsdynamik im System. Somit erlaubt es die dielektrische Spektroskopie durch frequenzabhängige Messung von Kapazität und Widerstand eines mit der Probe gefüllten Kondensators, charakteristische Relaxationszeiten der Systeme zu bestimmen. Die übliche Messtechnik ist eine vektorielle Strom-Spannungs-Messung, realisiert durch Impedanzanalysatoren. Der typische Frequenzbereich von kommerziellen Geräten reicht von etwa 1 mHz bis 10 MHz. Zur Messung der relativen Volumina wurde ein Faltenbalgdilatometer mit induktiver Auslesung entwickelt, welches Volumenänderungen bis maximal 30% messen kann. Somit stehen zwei Methoden, eine dynamische und eine statische, zur Charakterisierung des Glasübergangs und der Relaxationsprozesse im Glas zur Verfügung.

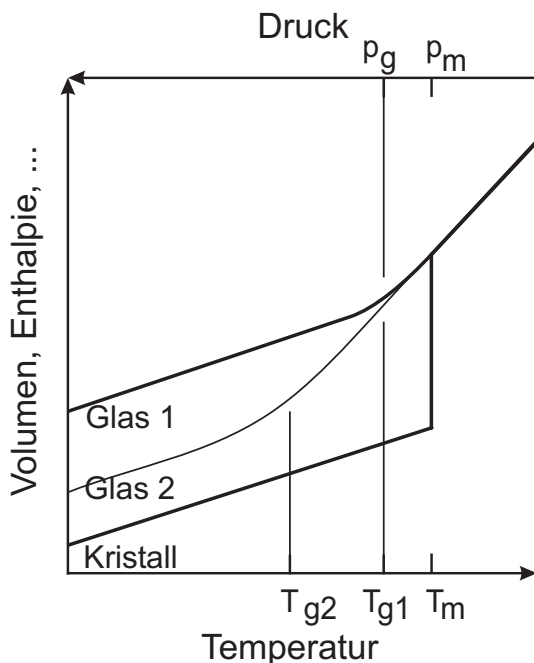
Das zweite Kapitel stellt eine Auswahl empirischer Regeln, phänomenologischer und mikroskopischer Theorien in Form eines kurzen Überblicks vor. In Kapitel drei werden der experimentelle Aufbau und die Messmethoden beschrieben. Kapitel vier umfasst die Darstellung, Analyse und Diskussion der Messdaten und versucht Quervergleiche anzustellen. Darüberhinaus wird ein Modell für den Glasübergang vorgeschlagen. Kapitel fünf fasst die Ergebnisse zusammen.

## 2. Phänomenologie und Modelle

### 2.1 Allgemeines

#### 2.1.1 Glasübergang

Der Übergang von der Flüssigkeit in den Glaszustand verläuft stetig, was sich an verschiedenen Eigenschaften wie Volumen und Enthalpie der Flüssigkeit beobachten lässt [2, 14, 15, 16] (Abbildung 2.1).



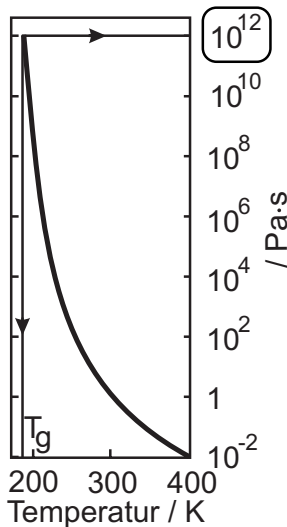
**Abb. 2.1:** Typisches Verhalten von Volumen und Enthalpie von glasbildenden Flüssigkeiten als Funktion von Druck oder Temperatur. Von hohen Temperaturen kommend beobachtet man ein allmähliches Flacherwerden der Kurven. Bei hohen Kühlraten geschieht dies bei höherer Temperatur ( $T_{g1}$ , Glas 1) als bei kleinen Kühlraten ( $T_{g2}$ , Glas 2). Eine beliebig kleine Kühlrate ergäbe den idealen Glasübergang. Erhöhung des Drucks bei konstanter Temperatur induziert ebenfalls einen Glasübergang (obere Abszisse, Glasübergangsdruck  $p_g$ ). Zum Vergleich ist das Verhalten bei einem thermodynamischen Phasenübergang erster Ordnung eingezeichnet (unterste Kurve, Kristall).  $T_m$  bzw.  $p_m$  bezeichnet den Schmelzpunkt.

Prinzipiell kann man aus der Steigungsänderung der in Abbildung 2.1 dargestellten Glas 1- bzw. Glas 2-Kurve die Glasübergangstemperatur oder allgemeiner formuliert den Glasübergangsbereich in der Druck( $p$ )-Temperatur( $T$ )-Ebene bestimmen. Dies ist durch  $T_{g1}$  und  $p_g$  bzw.  $T_{g2}$  angedeutet. Messungen der spezifischen Wärme beispielsweise liefern diesen Glasübergang. Man nennt ihn den kalorischen Glasübergang. Die bedeutendere Definition nutzt die Viskosität der Flüssigkeit. Wasser hat unter Normalbedingungen eine Viskosität von etwa  $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ , nichtkristalliner Honig von typischerweise  $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ . Der Glasübergang wird nun definiert als derjenige Punkt in der Druck-Temperatur-Ebene, an dem die Viskosität der Flüssigkeit den Wert  $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  annimmt. Unterhalb dieses Wertes befindet man sich im Regime einer hochviskosen Flüssigkeit, oberhalb im Glaszustand. Diese Grenze ist mehr oder weniger willkürlich. Die mit der Viskosität am Glasübergang verknüpfte charakteristische Relaxationszeit liegt im Bereich zwischen 100 und 1000 s, was typischen maximalen

Beobachtungsdauern entspricht. Definierte man den Glasübergang bei noch höherer Viskosität, so wären die Relaxationszeiten noch länger, was die Beobachtbarkeit durch ein typisches Laborexperiment sehr erschwerte. Darüberhinaus stimmt der kalorische Glasübergang in guter Näherung mit dem  $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ -Glasübergang überein. Die Relaxationszeit bzw. Relaxationsfrequenz bietet eine weitere Möglichkeit der Festlegung des Glasübergangs. Diese kann beispielsweise mit mechanischen Relaxationsmessungen oder dielektrischer Spektroskopie [17] bestimmt werden. Letztergenannte bietet sehr gute Präzision und erlaubt zuverlässige Messungen, was sie für die Untersuchung des Glasübergangs geeignet macht. Wir nutzen diese für die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen.

Für diese Arbeit wird der Glasübergangspunkt folgendermaßen definiert: Der Glasübergang findet genau dann statt, wenn die dielektrische Relaxationsfrequenz des Systems 1 mHz beträgt. Für größere Relaxationsfrequenzen befindet man sich in der hochviskosen Flüssigkeit, für kleinere im Glas. Wir bezeichnen die druckabhängige Glasübergangstemperatur mit  $T_g(p)$ . Umgekehrt kann man einen temperaturabhängigen Glasübergangsdruck  $p_g(T)$  einführen.

Natürlich lässt sich ein dynamischer Glasübergang bei jeder Frequenz definieren, wobei dieser natürlich nicht mehr in der Nähe des kalorischen liegt. In dieser Sichtweise ist der Glasübergang ein Zeitskalenproblem. Beträgt die Relaxationsfrequenz beispielsweise einige kHz, so relaxiert das System bezogen auf die Beobachtungszeit, sagen wir 1 s, völlig. Verändert man die äusseren Bedingungen Druck und Temperatur so, dass die Rate klein ist gegen die Relaxationsfrequenz, bleibt das System ergodisch, wegunabhängig. Wird am kalorischen Glasübergang die Relaxationszeit groß, so fällt das Glas aus der Ergodizität heraus.



**Abb. 2.2:** Typisches Verhalten der Viskosität einer glasbildenden Flüssigkeit (Glycerin). Aufgetragen ist der Logarithmus der Viskosität gegenüber der Temperatur. Zwischen 240 und 190 K steigt die Viskosität um etwa 10 Größenordnungen an. Die Temperatur, bei der die Viskosität  $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  erreicht, definiert man als Glasübergangstemperatur, bei Glycerin etwa 190 K. Die typische Relaxationszeit an diesem Punkt liegt im Bereich von 100 bis 1000 s.

Hat man beispielsweise bei einer gewissen Temperatur-Druck-Kombination eine Relaxationszeit von einem Jahr so erscheint das System auf einer Zeitskala von Bruchteilen von Sekunden völlig fest. Während man Phasenübergänge erster Ordnung durch Anwenden großer Kühlraten beachtlich unterkühlen kann, tritt der Glasübergang bei um so höheren Temperaturen auf je höher die Kühlraten sind. Verschiedene Kühlra-

ten erzeugen verschiedene Gläser (Abbildung 2.1), obgleich diese chemisch identisch sind.

Die Fragestellung hinsichtlich des Glasübergangs ist einfach formuliert: Was bewirkt den ungeheuren Anstieg der Viskosität am Glasübergang innerhalb eines relativ engen Temperaturintervalls (Abbildung 2.2)? Ist der Glasübergang ein thermodynamisches oder ein rein dynamisches Phänomen?

In diesen Zusammenhang fällt das Kauzmann-Paradoxon: Kauzmann beschreibt in seiner fundamentalen Arbeit zum Glasübergang [18] den Verlauf der Konfigurationsentropie einer Flüssigkeit  $S_{c,\text{flüssig}}$  oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  im Vergleich zu der des entsprechenden Kristalls  $S_{c,\text{kristallin}}$ . Es gilt:  $S_{c,\text{flüssig}}(T) > S_{c,\text{kristallin}}(T)$  für  $T > T_g$ . Mit fallender Temperatur nehmen nun die Konfigurationsentropien ab, und zwar derart, dass  $S_{c,\text{flüssig}}$  eine größere Temperaturabhängigkeit aufweist als  $S_{c,\text{kristallin}}$ . Eine einfache lineare Extrapolation zu tiefen Temperaturen unterhalb  $T_g$  ergäbe für die Flüssigkeit eine kleinere Konfigurationsentropie als für den Kristall, ein offensichtliches Paradoxon. Bei der Kauzmann-Temperatur  $T_K$  sind beide Entropien gleich:  $S_{c,\text{flüssig}}(T_K) = S_{c,\text{kristallin}}(T_K)$ . Das Glas weicht nun diesem Paradoxon aus, indem die Entropiekurve in der Gegend von  $T_K$  flacher wird und mehr oder minder parallel zu der des Kristalls verläuft. Somit bleibt die Konfigurationsentropie des Glases immer größer oder gleich als die des Kristalls. Die Mikroskopie hinter der Kauzmann-Temperatur ist nach wie vor Diskussionsstoff [19] und nicht klar.

Darüberhinaus gibt es Systeme, die bei niedrigen Temperaturen amorph sind und beim Heizen nicht flüssig werden, sondern kristallisieren [20]. Das Erstaunliche dabei ist die Reversibilität dieses Vorgangs, also das Schmelzen des Kristalls beim Kühlen. In diesen Fällen, meist handelt es sich um Polymere, ist die amorphe Phase geordneter als die kristalline. Man vermutet, dass der Effekt des Schmelzens beim Kühlen auch bei sehr fragilen Glasbildnern mit schwacher Wechselwirkung auftreten könnte. Untersuchungen diesbezüglich stehen noch aus.

### 2.1.2 Glaszustand

Nachdem man den ergodischen Bereich verlassen hat, sich also im Glaszustand befindet, sollte man annehmen, dass strukturelle Umlagerungen ausgefroren sind. Experimente an Mischungen organischer Glasbildner tief im Glaszustand zeigen jedoch bei manchen Gläsern weitere deutlich ausgeprägte Relaxationsvorgänge [21], die typischerweise einige Größenordnungen schneller ablaufen, als die strukturelle, den Glasübergang bezeichnende Relaxation. Diese sogenannten Sekundär- oder  $\beta$ -Relaxationen sind interessant, da sie lokale Prozesse sein müssen – langreichweitige strukturelle Umordnung ist aufgrund der hohen Viskosität im Glas nicht mehr möglich – und damit einen Schlüssel zum Verständnis der Mikroskopie darstellen. Diese Prozesse hinsichtlich ihrer Druckabhängigkeit zu charakterisieren ist das zweite Anliegen dieser Arbeit.

## 2.2 Empirie

Der Glasübergang hat Eigenarten, die erfolgreich die Beschreibung durch ein einfaches Modell verhindern. Das Hauptproblem ist die zu divergieren scheinende Zeitskala am Glasübergang, die sowohl dem Experimentator den eigentlichen Glasübergang verschleiert als auch die Überprüfung von Modellen erschwert. Seitdem das Phänomen Glasübergang untersucht wird, wurden eine Reihe von Regeln und empirischen Funktionen aufgestellt, von denen eine Auswahl hier vorgestellt wird. Eine Faustregel besagt, dass die Glasübergangstemperatur von organischen Glasbildnern und Oxidschmelzen etwa  $2/3$  der Schmelztemperatur beträgt [2, 14, 18]. Nach [22] sind diejenigen Substanzen gute Glasbildner, bei denen der Siedepunkt mindestens doppelt so hoch liegt, wie der Schmelzpunkt der kristallinen Form. Ein Beispiel ist Propylencarbonat mit einem Schmelzpunkt von 218 K und einer Siedetemperatur von 513 K.

Die Viskosität  $\eta$  bei sogenannten fragilen [23] glasbildenden Flüssigkeiten (z.B. Propylencarbonat) gehorcht in guter Näherung einer Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (VFT-Gleichung)

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T_0 - T}\right) \quad . \quad (2.1)$$

Unter Annahme eines temperaturunabhängigen Schermoduls<sup>1</sup>  $G$  erhält man mit  $\tau = \eta/G$

$$\tau(T) \propto \eta(T) \quad . \quad (2.2)$$

Damit hat man eine VFT-Gleichung für die Relaxationszeit

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T_0 - T}\right) \quad , \quad (2.3)$$

wobei  $\tau_0$ ,  $D$  und  $T_0$  Fitparameter sind.  $T_0$  heisst Vogel-Temperatur und liegt im Bereich der Kauzmann-Temperatur  $T_K$ . Üblicherweise findet man  $T_K/T_0 \approx (1 \pm 0.1)$  [24]. Dies ist ein Indiz, dass die Vogel-Temperatur  $T_0$  eine physikalische Bedeutung im Sinne einer idealen Glasübergangstemperatur haben könnte, einer Temperatur, bei der das System, auch wenn es unendlich langsam gekühlt wird, glasig wird. Somit könnte der ideale Glasübergang den Charakter eines echten thermodynamischen Phasenübergangs haben [2, 25]. Dies implizierte die Physikalität der VFT-Gleichung. Die VFT-Gleichung liefert eine gute Anpassung bei mittleren bis hohen Viskositäten/Relaxationszeiten. Im Bereich sehr kleiner und sehr großer Relaxationszeiten findet man Abweichungen. Bei kleinen Relaxationszeiten, also im niedrigviskosen Regime bei hohen Temperaturen beobachtet man statt des VFT-Verhaltens eher eine Arrhenius-Abhängigkeit [17]. Nichtfragile, sogenannte starke Glasbildner wie

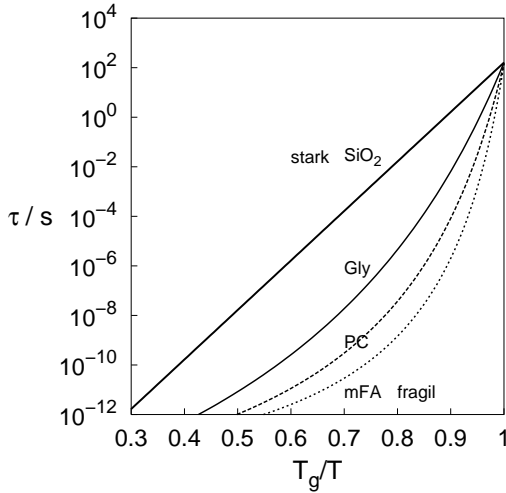
<sup>1</sup>Diese Annahme ist gerechtfertigt, da der Schermodul sich typischerweise um weniger als eine Größenordnung ändert, während die Viskosität bei gleichen Bedingungen eine Änderung um viele Größenordnungen erfährt.



beispielsweise  $\text{SiO}_2$  zeigen dagegen im gesamten Temperaturbereich ein Arrhenius-Verhalten für Viskosität und Relaxationszeit

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E^\#}{k_B T}\right) \quad . \quad (2.4)$$

Prinzipiell kann man die Einteilung fragil-stark nach der Stärke der Abweichung vom Arrhenius-Verhalten machen.



**Abb. 2.3:** Angell-Plot von typischen Glasbildnern. Aufgetragen ist der Logarithmus der Relaxationszeit gegen die mit der Glasübergangstemperatur multiplizierte inverse Temperatur. Die Schmelze von Quarzglas ( $\text{SiO}_2$ ) zeigt eine Arrhenius-Abhängigkeit der Relaxationszeit (starker Glasbildner). Glycerin (Gly), Propylencarbonat (PC) und meta-Fluoranilin (mFA) werden in aufsteigender Reihenfolge immer fragiler, deutlich zu sehen an der größeren Steigung bei  $T_g/T = 1$  bzw. dem gebogenen VFT-Verhalten.

Starke Gläser zeigen ein Arrhenius-Verhalten, fragile ein davon abweichendes. Zu beachten ist dass die Termini *fragil* und *stark* nichts zu tun haben mit mechanischer Festigkeit oder Sprödigkeit des entsprechenden Glases. Üblicherweise trägt man zur Visualisierung der Fragilität den Logarithmus der Systemrelaxationszeit oder den Logarithmus der Viskosität gegen  $T_g/T$  auf (Abbildung 2.3). Diese Auftragung heisst Angell-Plot [23, 26].

Bei fragilen Glasbildnern setzt der Glasübergang sehr „hart“ ein, d.h. die Steigung der Relaxationszeit- oder Viskositätskurve am Glasübergang ist groß, bei starken Glasbildnern findet man ein eher moderates Verhalten. Dies gibt Anlass zu einer Definition der Fragilität. Die Fragilität (steepness index) ist die Steigung des dekadischen Logarithmus der Relaxationszeitkurve als Funktion von  $T_g/T$  ausgewertet bei  $T_g$ :

$$m := \left. \frac{d \log \tau}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g} \quad (2.5)$$

Eine ähnliche Klassifizierung ist bei den Glasbläsern üblich: Man unterscheidet *lange* und *kurze* Gläser. Ein langes Glas lässt sich in einem größeren Temperaturbereich bearbeiten als ein kurzes, hat also eine geringere Temperaturabhängigkeit der Viskosität.

## 2.3 Modelle und Theorien

Im Folgenden soll eine Auswahl der grundlegenden Ideen und Modellvorstellungen zum Glasübergang dargestellt werden.

### 2.3.1 Adam-Gibbs-Modell

Die Adam-Gibbs-Theorie [27] nimmt die Existenz von dynamisch kooperativen Bereichen an. Üblicherweise bezeichnet man diese als CRRs (cooperatively rearranging regions). Bildlich kann man sich darunter „Klumpchen“ oder Cluster vorstellen, die dynamisch entstehen und zerfallen. Diese Cluster wachsen mit fallender Temperatur. Anhand eines einfachen Spezialfalls soll [28] folgend eine Herleitung der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung gegeben werden. Nehmen wir nun an, bei der Temperatur  $T$  habe man  $n(T)$  CRRs, die jeweils aus  $N_{n(T)}(T)$  Einzelbausteinen, z.B. Molekülen, bestehen. Insgesamt hat man  $N$  Teilchen in der Probe:

$$N = \sum_{i=1}^{n(T)} N_i(T) \quad . \quad (2.6)$$

Desweiteren nehme eine CRR nur zwei Zustände an. Für die Entropie pro CRR heisst das  $s = k_B \ln 2$ . Seien aller CRRs näherungsweise gleich groß, also

$$N_i(T) \approx N/n(T) = N_0(T) \quad . \quad (2.7)$$

Für die Konfigurationsentropie des Gesamtsystems gilt dann

$$S_c = k_B \ln (2^{n(T)}) = s \cdot n(T) \quad (2.8)$$

und mit Gl. 2.7

$$S_c = k_B \frac{N}{N_0(T)} \ln 2 \quad . \quad (2.9)$$

Es gelte  $\lim_{T \rightarrow T_K} N_0(T) = \infty$  für  $N = \infty$ , was mathematisch zugegebenermaßen etwas unsauber ist. Man hat damit  $S_c > 0$  für  $T > T_K$  bzw.  $S_c = 0$  für  $T \leq T_K$ , wobei  $T_K$  die Kauzmann-Temperatur ist. Nehme an, der Übergang zwischen den beiden Konfigurationen sei thermisch aktiviert. Dann gilt für die charakteristische Zeit des Prozesses

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left( \frac{E(T)}{k_B T} \right) \quad . \quad (2.10)$$

Sei darüberhinaus  $E(T) = \alpha N_0(T)$  mit geeigneter Konstante  $\alpha$ . Dann folgt für die charakteristische Zeit sofort

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left( \frac{\alpha N_0(T)}{k_B T} \right) = \tau_0 \exp \left( \frac{\alpha N \ln 2}{S_c T} \right) \quad . \quad (2.11)$$

Eine weitere Annahme besteht nun darin, die Konfigurationsentropie proportional zur Temperatur abnehmen zu lassen und zwar derart, dass  $S_c(T) = \tilde{S} \cdot (T - T_K)$  für

Temperaturen größer oder gleich der Kauzmann-Temperatur  $T_K$  und  $S_c(T) = 0$  für Temperaturen darunter. Daraus ergibt sich

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left( \frac{\alpha N \ln 2}{T \tilde{S} \cdot (T - T_K)} \right) \quad , \quad (2.12)$$

was sich in der Nähe von  $T_K$  approximieren lässt durch

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left( \frac{\alpha N \ln 2}{T_K \tilde{S} \cdot (T - T_K)} \right) \quad . \quad (2.13)$$

Diese Gleichung hat Vogel-Fulcher-Tammann-Form (Gl. 2.3):

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left( \frac{DT_0}{T - T_0} \right) \quad . \quad (2.14)$$

Der allgemeine Fall der Adam-Gibbs-Theorie und ihre Erweiterung hinsichtlich des Drucks [3] wird im folgenden skizziert. Man hat wieder eine Gleichung der Art von Gl. 2.11.

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left( \frac{C_{AG} \mu}{S_c T} \right) \quad , \quad (2.15)$$

wobei  $C_{AG}$  eine Konstante und  $\mu$  die Aktivierungsenergie pro Molekül pro CRR ist. Die Konfigurationsentropie ist gegeben durch

$$S_c(T, P) = \int_{T_K}^T \frac{\Delta C_p(T')}{T'} dT' - \int_0^p \Delta \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p'} dp' \quad . \quad (2.16)$$

$\Delta$  bezeichnet jeweils die Differenz zwischen Flüssigkeit und entsprechendem Kristall bei gleichen äußeren Bedingungen.  $C_p$  ist die Wärmekapazität bei konstantem Druck. Sind die Kristalldaten nicht bekannt, nutzt man typischerweise anstelle davon die Daten des Glases bei tiefen Temperaturen. Inwieweit man überhaupt so vorgehen sollte sei dahingestellt. Abschließend sei zum Adam-Gibbs-Modell bemerkt, dass es aus sich heraus nicht lebt, sondern dass es einer Reihe von Annahmen bedarf, die zwar physikalisch sinnvoll sind, aber a priori nicht zwingend. Problematisch ist, dass das Adam-Gibbs-Modell eine am Glasübergang divergierende Längenskala zeigt, für die es keine experimentellen Beweise gibt.

### 2.3.2 Freies Volumen

Die Grundidee der Freies-Volumen-Theorie nach Cohen und Turnbull [29] ist nach dem Volumen zu schauen, das ein relaxierendes System braucht. Unterschreitet dieses Volumen einen kritischen Wert, wird das System fest. Folgt man der Darstellung in [28], ergibt sich für den Fall, dass die Moleküle als harte Kugeln angesehen werden, folgendes: Das System bestehe aus  $N$  harten Kugeln. Alle Positionen im Raum dieser Kugeln bis auf die der  $j$ -ten Kugel seien fest. Die  $j$ -te kann sich in einem freien

Volumen  $v_f(j)$  bewegen. Man nimmt nun an, jede Kugel besitze ein solches freies Volumen. Diese freien Volumina seien Zufallsvariable mit der Wahrscheinlichkeitsdichte

$$p(v_f) = \mathcal{N} \exp\left(-\frac{v_f}{\bar{v}_f}\right) \quad (2.17)$$

mit dem mittleren freien Volumen  $\bar{v}_f = N^{-1} \sum_{i=1}^N v_f(i)$ .  $\mathcal{N}$  dient der Normierung. Die essentielle Annahme erfolgt jetzt: Man nimmt an, das freie Volumen verhalte sich proportional zur Temperatur für Temperaturen größer oder gleich einer kritischen Temperatur  $T_0$ . Unterhalb sei es Null:

$$\bar{v}_f = \begin{cases} \alpha_f \cdot (T - T_0) & , T \geq T_0 \\ 0 & , T < T_0 \end{cases} \quad (2.18)$$

$\alpha_f$  hängt nicht von der Temperatur ab, darf aber druckabhängig sein. Die nächste wichtige Annahme ist die Proportionalität der Relaxationsfrequenz zur Wahrscheinlichkeit, dass das freie Volumen einen gewissen Wert  $v_f^*$  übersteigt, was gegeben ist durch

$$\tau^{-1} \propto \nu \propto \int_{v_f^*}^{\infty} p(v_f) dv_f \quad . \quad (2.19)$$

Man erhält sofort

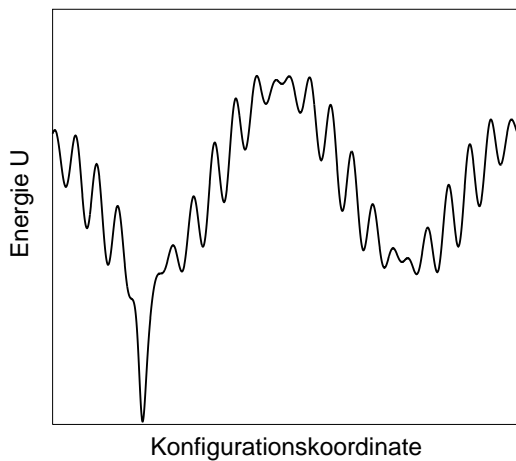
$$\tau \propto \exp\left(\frac{v_f^*}{\alpha_f \cdot (T - T_0)}\right) \quad , \quad (2.20)$$

also eine Gleichung vom Vogel-Fulcher-Tammann-Typ, die das Verhalten der  $\alpha$ -Relaxationszeit beschreibt. Erweiterungen hinsichtlich des Drucks sind möglich, indem man  $\alpha_f$ ,  $T_0$  und gegebenenfalls  $v_f^*$  druckabhängig macht. Zufriedenstellend ist dieser Zugang allerdings nicht, da auch hier die meisten Annahmen aus Plausibilitätsgründen gemacht werden. Wechselwirkungen, Potentialformen etc. gehen nicht in die Beschreibung ein. Ein weiteres Problem ist das Zusammenspiel der makroskopischen thermischen Ausdehnung/Kompressibilität und der des freien Volumens. Im Fall von Polymeren gilt: Während der thermischer Ausdehnungskoeffizient des freien und des makroskopischen Volumens praktisch gleich sind, ist die Kompressibilität des freien Volumens typischerweise etwa halb so groß wie die der gesamten Probe [30]. Dies macht im mikroskopischen Bild Vorstellungsprobleme.

### 2.3.3 Energiehyperfläche nach Goldstein

Ein interessantes Bild ist die Vorstellung von einer Energiehyperfläche nach Goldstein [31]. Statt der Situation im realen geometrischen Raum betrachtet man ein Energiefunktional in Abhängigkeit aller Konfigurationskoordinaten des Systems. Hat man  $N$  Teilchen im dreidimensionalen Raum, dann trägt man die potentielle Energie  $U$  als Funktion von  $3N$  Konfigurationskoordinaten in einem  $3N + 1$ -dimensionalen Raum auf. Der Zustand des Systems wird somit beschrieben durch einen Punkt, der sich auf dieser Hyperfläche bewegt. Im Glaszustand ist die Energielandschaft nur eine Funktion der Konfigurationskoordinaten und nicht der Temperatur. Die mittlere

$3N$ -dimensionale Geschwindigkeit des Systems auf der Energiehyperfläche dagegen ist temperaturabhängig. Abbildung 2.4 gibt intuitiv eine Vorstellung, wie eine solche Energielandschaft aussehen könnte.



**Abb. 2.4:** Skizze zur Energielandschaft nach Goldstein. Die potentielle Energie des Systems ist eine Funktion von  $3N$  Konfigurationskoordinaten im  $3N + 1$ -dimensionalen Raum. Aus Gründen der weit einfacheren Darstellung ist hier die potentielle Energie als Funktion einer eindimensionalen Konfigurationskoordinate angedeutet. Das System bewegt sich auf der Energiehyperfläche, hier auf der Kurve. Übergänge zwischen den Minima der Grobstruktur stehen für die strukturelle Relaxation. Der Grobstruktur ist eine Substruktur aufmoduliert, die das Auftreten von Sekundärprozessen erklären kann.

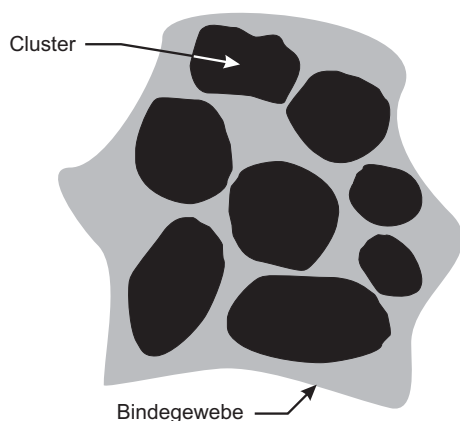
Man kann sich leicht vorstellen, dass eine solche Landschaft ausserordentlich viele verschiedenartige Übergänge zwischen Minima zulässt. Bei der oben gezeigten Energielandschaft ist es einsichtig, dass es mindestens zwei Umordnungs- oder Relaxations-Regimes geben muss: Das System kann zwischen den großen Tälern hin und her springen, sofern die Temperatur hoch genug ist oder aber zwischen den Minima der lokal ausgeprägten Struktur, die der Überstruktur aufmoduliert ist, falls die thermische Energie kleiner ist. Bei sehr tiefen Temperaturen wird das System in einem der tiefen Täler gefangen sitzen. Natürlich darf es am Grund eines solchen Tals noch die aufmodulierte Substruktur geben, die dann eine Situation wie sie im Tunnelmodell [32] vorliegt bietet. Diese mögliche Verknüpfung zu den Tieftemperatureigenschaften macht das Modell von Goldstein zusätzlich interessant. A priori ist überhaupt nicht klar, welche der möglichen Konfigurationen die freie Energie minimiert/minimieren und die Entropie maximiert/maximieren. Die Übergänge zwischen zwei stabilen Konfigurationen sind leicht anzuregen, das Anregungsspektrum ist breit. All das ist typisch für Gläser. Goldsteins Vorstellung ist damit auf abstrakter Ebene ein direktes Abbild des Glases. Eine mikroskopische Erklärung, weshalb ein Glas eine solche Energielandschaft bevorzugt, bzw. weshalb sich ein Glas bildet, ist nicht ausschöpfend erklärt.

#### 2.3.4 Clustermodelle und Polyamorphismus: Islands of Mobility, Locally Preferred Structure

Johari hat, geleitet von der Entdeckung von Sekundärprozessen im Glas [21], folgendes Bild vorgeschlagen [33]: Ein Glas besteht aus einer festen Matrix, in der es

in der Art von Löchern im Schweizer Käse, Regionen höherer Beweglichkeit gibt, die ihrerseits als Ursache für eventuell auftretende Sekundärprozesse in Betracht kommen. In Goldsteins Bild entspricht das der Substruktur. Langreichende Transportvorgänge sind praktisch nicht mehr möglich. Das Bild der *Islands of Mobility* ist eine direkte Konsequenz aus dem Modell von Goldstein [14]. Komplementär dazu [34, 35, 36, 37, 38] existiert die Vorstellung, dass es im Glas feste Cluster geben könnte, die in einer beweglichen Matrix oder Bindegewebe schwimmen, ähnlich den Eisschollen im Meer. Bei hohen Temperaturen können sich diese Cluster, die per se dynamisch sind, sehr gut rearrangieren. Zu tiefen Temperaturen hin wachsen diese und werden zunehmend statisch. Infolge des „Schmiermittels“ zwischen den Clustern bleibt eine gewisse Beweglichkeit erhalten, was sich im Auftreten von Sekundärrelaxationen im Glaszustand äußert.

Experimentell gibt es Indizien für die Existenz von Clustern [34, 39] in Gläsern beziehungsweise in allgemeinerer Form die Existenz einer mittelreichweitigen Ordnung (medium range order, MRO). Meyer [40] beobachtet mittels inelastischer Neutronenstreuung eine Art Kanalbildung in Natrium-Silikat-Gläsern. Ingrams Cluster-Bypass-Modell [34] fordert in ähnlicher Weise wie das invertierte Islands-of-Mobility-Modell die Existenz von zwei Phasen, die im Cluster-Bypass-Modell Pseudophasen (Clustered Pseudophases) genannt werden, welche in Bindegewebe (Connective Tissue) schwimmen. Ingram gibt typische Clusterdimensionen in der Größenordnung von  $10 \text{ \AA}^3$  an [34]. Das Cluster-Bypass-Modell wurde ursprünglich für AgI-Ionen enthaltende Gläser aufgestellt und später auf Alkali-Borat-Gläser erweitert. Es gibt experimentelle Hinweise [36, 37, 38], dass dieses Modell auch auf niedermolekulare Glasbildner erweiterbar ist. Eine schematische Skizze dieses Modells ist in Abbildung 2.5 zu sehen.



**Abb. 2.5:** Schematische Skizze zum Clustermodell eines Glases. Die schwarzen Bereiche symbolisieren die Cluster, die aus stark gebundenen Konstituenten bestehen. Die Cluster selbst schwimmen im Bindegewebe, grau dargestellt.

Kivelsons [41, 42] Frustration-limited-Domains-Modell impliziert lokal bevorzugte Arrangements in der Flüssigkeit und im Glas. Darauf aufbauend führt Tarjus [43] die Charakterisierung einer Flüssigkeit/eines Glases via einer lokal bevorzugten Struktur, einer sogenannten LPS (Locally Preferred Structure) am Beispiel organischer Glasbildner ein. Die Existenz von mindestens zwei LPSs impliziert einen Polymorphismus, also das Vorhandensein mehrerer amorpher Phasen. Die Ursache der LPS liegt in der strukturellen Frustration, nach [43] dem Widerstreit zwischen der Ten-

denz einer LPS den ganzen Raum auszufüllen und einer globalen Randbedingung, die dem entgegenwirkt. Die Vorstellung von Clustern im Sinne von Kristalliten ist durchaus nicht neu. Nach Lebedew [44, 45] ist die Struktur eines Glases beschreibbar durch die Anhäufung mikro- oder nach heutigem Wissensstand nanokristalliner Bereiche. Darüberhinaus ist die Clusterbildung in Flüssigkeiten ein sehr natürlicher Prozess [46], insbesondere wenn es sich um assoziierte Flüssigkeiten wie meta-Toluidin oder meta-Fluoranilin handelt.

### 2.3.5 Netzwerktheorie

Der Kristallit- oder Clustertheorie von Gläsern steht die Netzwerktheorie nach Zachariasen [47] entgegen, die wie die Kristallittheorie von Lebedew anfänglich für anorganische Gläser wie  $\text{SiO}_2$  formuliert war. Die Netzwerktheorie sagt am Glasübergang die Ausbildung großer, idealisiert unendlich ausgedehnter Netzwerke voraus. Im Fall des vierfach koordinierten  $\text{SiO}_2$  ist es kein Problem, ein globales ungeordnetes Netzwerk zu bilden.

Im Prinzip schließen sich die beiden Vorstellungen nicht gegenseitig aus. Kristallit- oder Clusterbildung kann genauso gut in einem unendlich ausgedehnten Netz erfolgen. Man hat sozusagen zwei Netze ineinander: Innerhalb der Cluster und zwischen den Clustern selbst. Je nach Glasbildner ist die Cluster- oder Netzwerksicht die bessere.

### 2.3.6 Modenkopplungstheorie

Die Modenkopplungstheorie (MCT) ist die erste wirklich mikroskopische Theorie zum dynamischen Glasübergang [48, 49]. Eine übersichtliche Darstellung findet man in [50], [51] und [28] auf Grundlage derer ein kurzer Überblick über die MCT gegeben werden soll: Die Hydrodynamik liefert für einfache Flüssigkeiten für die normierte Dichte-Dichte-Autokorrelationsfunktion im Impulsraum

$$\Phi_q(t) = \frac{\langle \rho_q(t) \rho_q^*(0) \rangle}{\langle |\rho_q|^2 \rangle} \quad (2.21)$$

die Bewegungsgleichung

$$\ddot{\Phi}_q(t) + \gamma_q \dot{\Phi}_q(t) + \omega_q^2 \Phi_q(t) = 0 \quad . \quad (2.22)$$

$\rho_q(t)$  ist die Fouriertransformierte der Dichtefluktuationen  $\delta\rho(x, t)$ . Es gilt  $\omega_q = c \cdot q$  mit der adiabatischen Schallgeschwindigkeit  $c$  und der Wellenzahl  $q$ .  $\gamma_q$  bezeichnet den Dämpfungskoeffizienten für Schall. Der hochgesetzte Punkt bezeichnet die partielle Ableitung nach der Zeit. Die grundlegende Gleichung der MCT ist

$$\ddot{\Phi}_q(t) + \int_0^t dt' M_q(t-t') \dot{\Phi}_q(t') + \Omega_q^2 \Phi_q(t) = 0 \quad . \quad (2.23)$$

$M_q$  heisst Gedächtniskern (memory kernel). Im Vergleich zu Gl. 2.22 hat der dämpfende Term über das Integral ein Erinnerungsvermögen erhalten. Es ist üblich, den



Gedächtniskern  $M_q(t-t')$  aufzuspalten in schnelle, quasi instantane und zeitabhängige Vorgänge:

$$M_q(t-t') = \gamma_q \delta(t-t') + \Omega_q^2 m_q(t-t') \quad (2.24)$$

mit der Diracschen Deltafunktion  $\delta(t-t')$ . Einsetzen in Gl. 2.23 liefert die bekannte Modenkopplungsgleichung

$$\ddot{\Phi}_q(t) + \gamma_q \dot{\Phi}_q(t) + \Omega_q^2 \Phi_q(t) + \Omega_q^2 \int_0^t dt' m_q(t-t') \dot{\Phi}_q(t) = 0 \quad (2.25)$$

Die eigentliche Schwierigkeit besteht darin, den Modenkopplungskern  $m$  zu bestimmen. Dieser wird berechnet unter Zuhilfenahme der Modenkopplungsfunktionale  $\mathcal{F}_q$ .

$$m_q(t) = \mathcal{F}_q(\Phi(t)) \quad (2.26)$$

Für diese gibt es eine Reihe von empirischen Vorschlägen. Beispielsweise gibt die Kawasaki-Näherung in führender Ordnung

$$\mathcal{F}_q(\Phi(t)) = \sum_{q_1, q_2} V(q, q_1, q_2) \Phi_{q_1}(t) \Phi_{q_2}(t) \quad (2.27)$$

das sogenannte  $F_2$ -Modell, mit den Kopplungen

$$V(q, q_1, q_2) = \frac{n S_q S_{q_1} S_{q_2}}{2q^4} (q (q_1 c_{q_1} + q_2 c_{q_2}))^2 \quad (2.28)$$

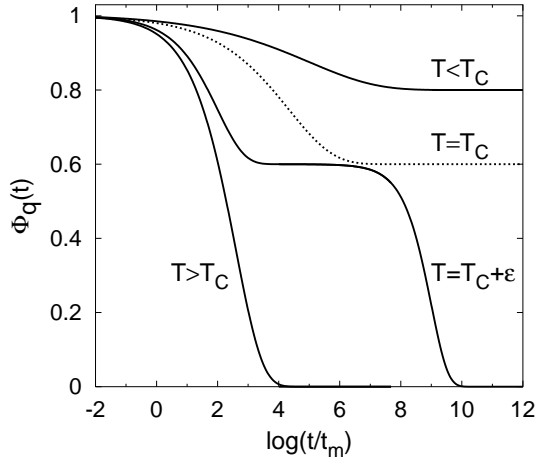
Für die Korrelationsfunktion  $c_q$  gilt  $S_q = 1/(1-nc_q)$  mit der Dichte  $n$  und dem statischen Strukturfaktor  $S_q = \langle |\rho_q|^2 \rangle / N$ , der von den thermodynamischen Größen wie Druck und Temperatur des Systems abhängt.  $\rho_q = \sum_{j=1}^N \exp(iq \cdot x_j)$  sind die Dichtefluktuationen eines  $N$ -Teilchen-Systems harter Kugeln. Damit können die Lösungen im Fall der idealen, vereinfachten Modenkopplungstheorie berechnet werden. Typische Lösungen der MCT-Integro-Differential-Gleichung (Gl. 2.25) sind in Abbildung 2.6 eingezeichnet.

Die Lösungen der MCT-Gleichung sind als Überlagerung einzelner Debye-Prozesse, also monoexponentieller Prozessen mit genau einer Relaxationszeit (vgl. Gl. 3.7), darstellbar. Das Verhalten von  $\Phi_q(t)$  für große Zeiten definiert den MCT-Nichtergodizitätsparameter

$$f_\Phi = \lim_{t \rightarrow \infty} \Phi_q(t) \quad (2.29)$$

Im ergodischen Bereich, also bei hohen Temperaturen, ist  $f_\Phi = 0$ . Bei hohen Temperaturen hat man ein Einstufenverhalten. Erniedrigt man die Temperatur und bleibt dabei oberhalb von  $T_C$  zeigt sich ein Zweistufenverhalten. Der schnelle Prozess ist die MCT- $\beta$ -Relaxation, der langsame die MCT- $\alpha$ -Relaxation. Man befindet sich nach wie vor im ergodischen Bereich, weil der Langzeitlimes des Autokorrelators verschwindet. Unterhalb  $T_C$  verschwindet der MCT- $\alpha$ -Prozess und nur noch der MCT- $\beta$ -Prozess, manchmal auch schnelle  $\beta$ -Relaxation genannt, bleibt übrig. Die kritische





**Abb. 2.6:** Schematische Darstellung des Dichte-Dichte-Autokorrelators im  $q$ -Raum der MCT für typische Szenarien als Funktion des Logarithmus der Zeit in Einheiten einer mikroskopischen Zeit  $t_m$ . Im Fall hoher Temperatur ( $T > T_C$ ) zerfällt der Korrelator im Limes großer Zeiten zu Null. Dasselbe gilt auch für Temperaturen  $T_C + \epsilon$  knapp oberhalb von  $T_C$ , jedoch wird hier ein zweistufiges Verhalten sichtbar. Bei  $T_C$  und darunter ist der Langzeitlimes des Autokorrelators von Null verschieden, das System ist nichtergodisch.

Temperatur  $T_C$  der MCT ist festgelegt als diejenige Temperatur, ab der der Langzeitlimes  $f_\Phi$  erstmals nicht verschwindet. Sie liegt typischerweise etwa 20% über der kalorischen Glasübergangstemperatur. Für  $T < T_C$  gilt  $f_\Phi > 0$ .

Die Modenkopplungstheorie liefert im niedrigviskosen Hochtemperaturbereich von Glasbildnern oder Flüssigkeiten sehr gute Vorhersagen. Allerdings ist sie in der Urform nicht das geeignete Mittel für die Dynamik hochviskoser Flüssigkeiten bzw. Gläser. Der schnelle Prozess bei der MCT ist nicht zu verwechseln mit der langsamen Sekundärrelaxation (Johari-Goldstein-Prozess), die in manchen Gläsern auftritt. Die MCT- $\beta$ -Relaxation ist mehrere Größenordnungen schneller als die Johari-Goldstein- $\beta$ -Relaxation, die manchmal auch als slow- $\beta$ -Prozess bezeichnet wird.

### 2.3.7 Replika-Theorie

Die Grundidee der Replika-Theorie des Glasübergangs nach Parisi und Mézard [52] soll, da neu, etwas ausführlicher in Anlehnung an [28, 53, 54] dargestellt werden: Das Prinzip besteht darin anstelle des Gesamtsystems  $m$  Repliken, auch Klone genannt, zu betrachten, die zusammen das Gesamtsystem bilden. Diese sollen untereinander schwach attraktiv gekoppelt sein, wobei die Wechselwirkung kurzreichweitig sei. Bevor dieser Replika-Trick angewandt werden kann, braucht es einige Annahmen zum Glaszustand.

Wir arbeiten im thermodynamischen Limes  $N, V \rightarrow \infty$ , wo  $N$  die Teilchenzahl des Gesamtsystems und  $V$  das Volumen ist. Die Massendichte sei konstant. Sei  $f_\alpha(T) = F(\rho_\alpha, T)/N$  die freie Energie pro Teilchen, was gleichbedeutend ist mit der Energiedichte der freien Energie, wobei  $F(\rho(x), T)$  das Funktional der freien Energie ist. Der Index  $\alpha$  bezeichnet die lokalen Minima gemäß der Lösung<sup>2</sup> von

$$\frac{\delta F(\rho(x), T)}{\delta \rho(x)} = 0 \quad . \quad (2.30)$$

<sup>2</sup> $\delta F/\delta \rho$  bezeichnet die Funktionalableitung von  $F$  nach  $\rho$ .

Die Anzahl der Minima der freien Energie mit der Energiedichte  $f$  sei

$$\mathcal{N}(f, N, T) = \exp(N\Sigma(f, T)) \quad , \quad (2.31)$$

wobei  $\Sigma$  die Konfigurationsentropie, im Replika-Kontext auch Komplexität genannt, ist. Am absoluten Temperaturnullpunkt sind die Minima der totalen freien Energie  $\Phi(T, f)$  identisch mit den Minima der potentiellen Energie des Systems. Es gelte  $\Sigma(f, T) > 0$  für  $f \in [f_{\min}(T), f_{\max}(T)]$ . Für  $f \notin [f_{\min}(T), f_{\max}(T)]$  verschwinde die Konfigurationsentropie. Desweiteren soll  $\Sigma(f, T)$  bei  $f_{\min}(T)$  mit endlicher Steigung  $\sigma(T)$  verschwinden.  $\Sigma(f, T)$  sei konkav:  $\partial^2 \Sigma(f, T) / \partial f^2 < 0$ . Für die totale freie Energie  $\Phi(f, T)$  des Gesamtsystems gilt

$$\Phi(f, T) = f(T) - T\Sigma(f, T) \quad . \quad (2.32)$$

Bei tiefen Temperaturen gilt die Approximation der Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z(N, T) &= \exp(-\beta \Phi(T) N) \\ &\approx \sum_{\alpha} \exp(-\beta N f_{\alpha}(T)) \\ &\approx \int_{f_{\min}}^{f_{\max}} df \exp(N\Sigma(f, T) - \beta f) \quad , \end{aligned} \quad (2.33)$$

wobei  $\beta = 1/k_{\text{B}}T$  die Fugazität<sup>3</sup> ist. Man nimmt also an, dass die totale freie Energie  $\Phi$  des Systems genähert werden kann durch die Summe der freien Energien der einzelnen Minima. Die Summe bzw. das Integral wird dominiert von gewissen Energieminima. Man schreibt

$$\Phi(T) = \min_f \Phi(f, T) = \min_f (f(T) - T\Sigma(f, T)) = f^*(T) - T\Sigma(f^*, T) \quad . \quad (2.34)$$

$f^*$  minimiert die totale freie Energie. Man unterscheidet nun zwei Fälle:

Fall (1): Für genügend hohe Temperaturen gilt  $f^* \in ]f_{\min}(T), f_{\max}(T)[$ .  $f^*$  ist in diesem Fall Lösung von

$$\frac{\partial \Phi(f, T)}{\partial f} = 0 \quad . \quad (2.35)$$

Also gilt mit Gl. 2.34

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial \Sigma}{\partial f}(f, T) \quad (2.36)$$

die sogenannte Sattelpunktbedingung.

Fall (2): Mit fallender Temperatur nimmt  $f^*(T)$  ab und zwar so lange bis  $f_{\min}$  erreicht ist. Das Minimum tritt an der linken Grenze des Intervalls auf, die freie Energiedichte bleibt dort sozusagen am Wert  $f^* = f_{\min}$  hängen, die Konfigurationsentropie verschwindet. An diesem Punkt findet der Glasübergang statt. Die damit verknüpfte

---

<sup>3</sup> $k_{\text{B}}$  setzt man gleich 1.

Temperatur ist identisch mit der Kauzmann-Temperatur  $T_K$ . Da die Konfigurationsentropie mit endlicher Steigung  $\sigma(T)$  verschwindet hat man

$$\frac{1}{T_K} = \sigma(T_K) \quad (2.37)$$

und damit eine von 0 verschiedene Kauzmann-Temperatur.

Zur Berechnung der Energie  $\Phi(T)$  des Systems im Glaszustand, also unterhalb von  $T_K$ , kommt die Replika-Methode zur Anwendung. Man versucht das reale System durch geschicktes Aufaddieren von  $m$  schwach attraktiv gekoppelten Repliken, die selbst in der flüssigen Phase sind, zu charakterisieren. Die schwache Kopplung bewirkt, dass sich alle Repliken im selben lokalen Energieminimum  $\alpha$  befinden. Dies erlaubt die Darstellung der Zustandssumme des Gesamtsystems zu

$$Z_m(T, N) \approx \int_{f_{\min}}^{f_{\max}} df \exp(N\Sigma(f, T) - m\beta f) \quad (2.38)$$

Da man  $m$  Repliken betrachtet, hat man nun als Sattelpunktbedingung statt Gl. 2.36

$$\frac{m}{T} = \frac{\partial \Sigma}{\partial f}(f, T) \quad (2.39)$$

wobei  $m$  jetzt jede positive reelle Zahl sein darf.  $m$  braucht nicht ganzzahlig zu sein. Aus Gründen der Sprechgewohnheit sollen die Einzelbausteine der Flüssigkeit Atome heissen. Man hat nun  $m$  Repliken, die schwach wechselwirken. Replik 1 besteht aus der Atomsorte  $A_1$ , Replik 2 aus  $A_2$  und so fort. Das bedeutet in umgekehrter Sicht, dass man Moleküle konstruiert, die aus  $m$  Atomen  $A_1, A_2, \dots, A_m$  bestehen, von jeder Replik-Sorte eines. Diese Moleküle bilden die sogenannte molekulare Flüssigkeit, die den Schlüssel zur Lösung der Problemstellung bietet. Da  $m$  eine positive reelle Zahl ist, versagt an dieser Stelle die Vorstellung von Molekülen, die diskret aus einer ganzzahligen Anzahl von Atomen aufgebaut sind. Man betrachtet  $m$  von nun an als einen Systemparameter. Gl. 2.39 hat immer eine Lösung, sofern  $m$  nur klein genug gewählt wird, also auch für tiefe Temperaturen. Das System ist damit flüssig. Vergrößert man  $m$  so existiert ein  $m^*(T)$ , so dass  $f_{m^*}^*(T) = f_{\min}(T)$ , was heisst, dass der Glasübergang stattfindet. Analog zum Anfang (Gl. 2.34) hat man die totale freie Energie des Replika-Systems

$$\Phi(m, T) = \min_f (mf - T\Sigma(f, T)) \quad (2.40)$$

Die freie Energie pro Teilchen im Replika-System sei  $\phi(m, T)$ . Diese ist gegeben durch

$$\phi(m, T) = \frac{1}{m} \Phi(m, T) \quad (2.41)$$

Die minimierte freie Energiedichte  $f$  erhält man durch Differenzieren von  $\Phi(m, T)$  nach  $m$

$$f = \frac{\partial \Phi(m, T)}{\partial m} \quad (2.42)$$

Unter Ausnutzung dieser Formel, Berücksichtigung der Minimierung und einer Legendre-Transformation erhält man für die Konfigurationsentropie

$$\Sigma(f, T) = \frac{m^2}{T} \frac{\partial \phi(m, T)}{\partial m} \quad . \quad (2.43)$$

In der Glasphase ist die Konfigurationsentropie 0 und somit  $\frac{\partial \phi(m, T)}{\partial m} = 0$ . Insbesondere gilt im Glas

$$\phi(m(T), T) = \phi(1, T) \quad \forall m(T) \geq m^*(T), T < T_K \quad . \quad (2.44)$$

$\phi(m(T), T)$  ist stetig am Glasübergang

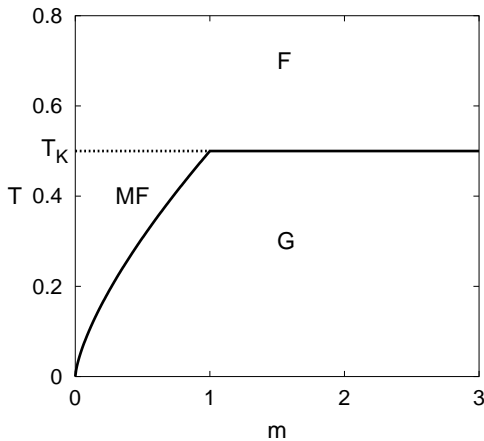
$$\phi_{\text{Glas}}(m^*(T), T) = \phi_{\text{Flüssigkeit}}(m^*(T), T) \quad . \quad (2.45)$$

Zusammen ergibt das

$$\Phi(T) = \phi(1, T) = \phi(m, T) = \phi_{\text{Flüssigkeit}}(m^*(T), T) \quad , \quad (2.46)$$

was bedeutet, dass die totale freie Energie des Gesamtsystems im *Glaszustand* sich bestimmen lässt aus der freien Energie pro Teilchen des Replika-Systems, das sich in der *flüssigen Phase* befindet. Das Phasendiagramm in der  $m$ - $T$ -Ebene ist schematisch in Abbildung 2.7 dargestellt. Somit kann man Methoden aus der mikroskopischen Theorie einfacher Flüssigkeiten [55] anwenden und diese Ergebnisse via der Replika-Methode auf den Glaszustand transformieren.

Der ideale Glasübergang der Replika-Theorie bei  $T_K$  ist ein thermodynamischer Phasenübergang zweiter Ordnung hinsichtlich der Entropie. Definiert man einen Ordnungsparameter, z.B. einen Ortskorrelator bei langen Zeiten, so sieht man [53], dass dieser bei  $T_K$  unstetig ist, was gleichbedeutend ist mit einem Phasenübergang erster Ordnung.



**Abb. 2.7:** Schematische Darstellung des Phasendiagramms in der  $m$ - $T$ -Ebene für ein System bestehend aus  $m$  schwach attraktiv gekoppelter Repliken. Oberhalb von  $T_K$  ist das Gesamtsystem flüssig (F). Unterhalb der durchgezogenen Kurve glasig fest (G). Im von der durchgezogenen und gestrichelten Linie und der Ordinate begrenzten Dreieck liegt die sogenannte Phase der molekularen Flüssigkeit (MF) vor. Da die freie Energie pro Teilchen im Replika-System  $m$ -unabhängig ist, kann man ausgehend von der molekularen Flüssigkeit auf die freie Energie des Glases ( $T < T_K$ ) schließen.

## 3. Experiment

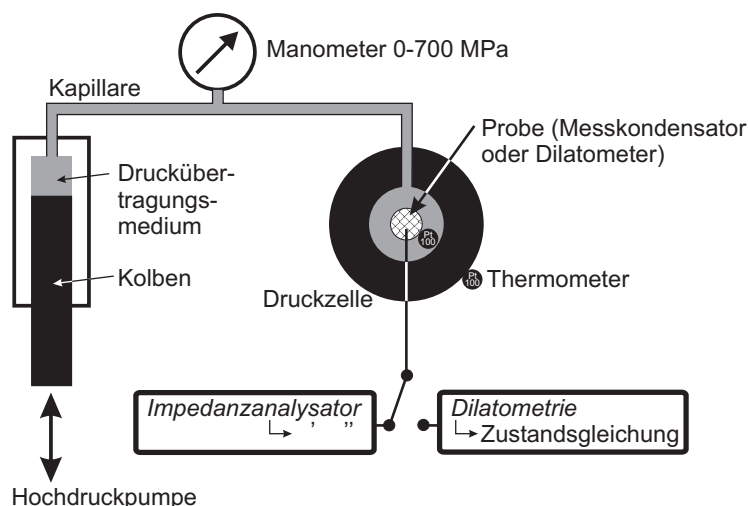
Die Anforderungen an den experimentellen Aufbau sollen im folgenden kurz umrissen werden: Zum einen benötigt man eine Umgebung, welche die für das Experiment nötigen Bedingungen hinsichtlich Temperatur und Druck bereitstellt. In Zahlenwerten heisst das: Temperaturen von etwa 100 K bis 300 K mit einer Temperaturstabilität von besser als 0.1 K und hydrostatische Drücke von 0.1 MPa Atmosphärendruck bis 700 MPa. Alle Temperatur-Druck-Kombinationen sollen möglich und der Druck soll in situ änderbar sein. Somit möchte man die Möglichkeit haben, beliebige Wege in der Druck-Temperatur-Ebene zu fahren. Zum anderen muss das Experiment in der eben beschriebenen Umgebung zuverlässig und reproduzierbar arbeiten. Ziel ist es, relative Volumina von meta-Fluoranilin, Propylencarbonat und Glycerin zu gewinnen und an diesen Systemen dielektrische Spektroskopie zu betreiben.

### 3.1 Druckerzeugung und Druckzellen

#### 3.1.1 Hochdruckpumpe

Die Druckerzeugung erfolgt mit einer konventionellen Hochdruck-Handspindelpumpe des Herstellers Sitec. Dies ist eine Pumpe, bei der ein Kolben der besseren Untersezung wegen mittels einer Spindel auf der Antriebshebel montiert sind, in einen Zylinder gedrückt wird. Wie jede Pumpe benötigt man ein Auslass- und ein Einlassventil. In unserem Fall benutzen wir manuelle Hochdruckventile der Firma Sitec. Der Druck wird über ein Druckübertragungsmedium mittels einer Hochdruckkapillare auf die eigentliche Druckzelle übertragen. Der Übersichtlichkeit halber sind die Ventile in Abbildung 3.1 nicht eingezeichnet.

Die Messung des Drucks erfolgt zwischen Pumpe und Hochdruckzelle mit einem kommerziellen Dehnungsmessstreifensensor von Brosa (Typ EBM6045, Nr. 983691), der Drücke bis 700 MPa messen kann. Dieser wird mit einer Versorgungsspannung von 10 V (Konstantspannungsquelle HP 6106A) betrieben und liefert ein Ausgangssignal zwischen 0 und 21 mV bei Maximaldruck, welche mit einem Multimeter (Keithley 2000) ausgelesen wird. Die Regelung des Drucks wird von einem PC durchgeführt. Dieser steuert über ein Relaisinterface (HP 59306A) einen Getriebemotor mit einer über einen Frequenzumrichter einstellbaren Drehzahl bis maximal 60 Umdrehungen pro Minute. Dieser treibt die (ursprünglich handbetriebene) Spindel der Hochdruckpumpe über einen Kettentrieb mit einer Untersezung von 12:1. Anstelle der serienmäßig vorhandenen Handhebel an der Hochdruckpumpe wurde ein Kettenrad mit etwa 50 cm Durchmesser montiert. Durch die Möglichkeit des Auskuppelns kann die Pumpe nach wie vor von Hand betrieben werden. Gegenüber kommerziellen motorbetriebenen Hochdruckpumpen wie sie beim Wasserstrahlschneiden eingesetzt werden und die auf großen Durchfluss optimiert sind, kann der hier benutzte Antrieb den Druck sehr präzise einstellen. Die Regelgenauigkeit ist besser als 0.5 MPa. Darüber-



**Abb. 3.1:** Prinzip des Aufbaus. Der Druck wird in der Hochdruckpumpe erzeugt und mit dem Druckübertragungsmedium (n-Pentan und iso-Pentan zu gleichen Volumenanteilen) über eine Kapillare zur Druckzelle geführt.

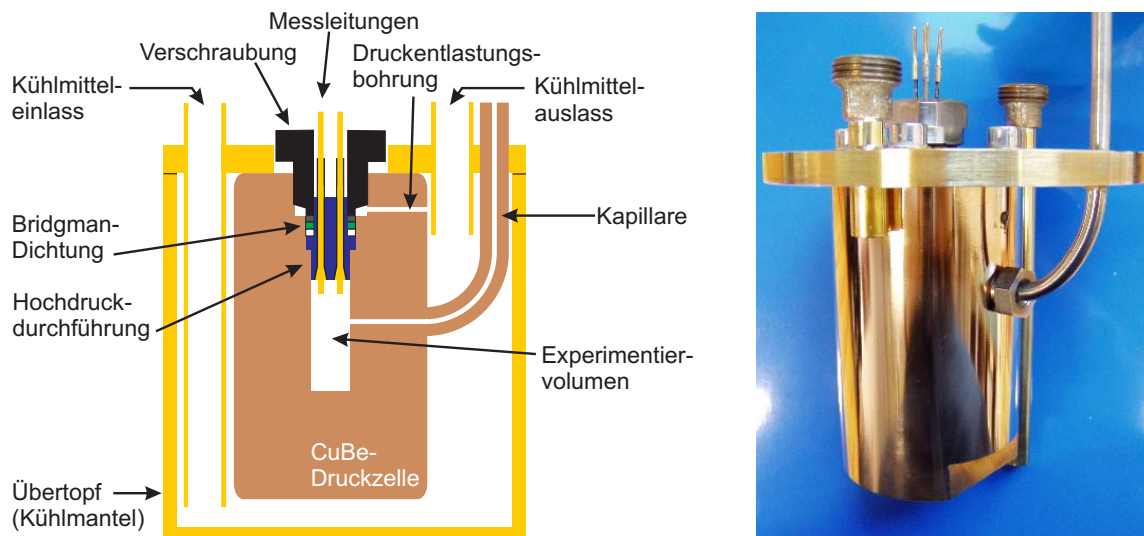
hinaus ermöglicht der Aufbau, Druckrampen zu fahren mit Raten im Bereich von 0 bis  $\pm 2$  MPa/min. Diese kleinen Raten sind nötig, um Isothermie zu gewährleisten.

### 3.1.2 Druckzelle und Verbindungsleitungen

Das eigentliche Experimentiervolumen ist das Innere einer Druckzelle. Wir benutzen eine kommerzielle Edelstahldruckzelle des Herstellers Sitec und für größere Kühlraten und tiefere Temperaturen eine in unserer Werkstatt hergestellte Kupfer-Beryllium-Druckzelle (Abbildung 3.2). Beide Zellen lassen sich bis zu einem Betriebsdruck von 700 MPa zuverlässig betreiben. Die Verschlussmaße sind bei beiden Zellen identisch, ebenso die Art der Flansche und Anschlüsse nach aussen, was die Montage in der selben Halterung erlaubt. Zur thermischen Isolierung befindet sich die Druckzelle und der sie umgebende Kühlmantel in einem Edelstahldewar. Beim Ausbau wird der Dewar nach unten abgesenkt. Die Druckzelle samt Kühlmantel hängt an drei Rohrverschraubungen an der Unterseite des Dewardeckels, der seinerseits in einer Holzplatte sitzt, die von einer Stahlrohrkonstruktion getragen wird. Zum Aus- bzw. Einbau müssen nur die beiden Standard-Rohrverschraubungen für die Kühlmittelzirkulation (Details in Abschnitt 3.2) und die Hochdruckverschraubung der Druckübertragungskapillaren gelöst bzw. angezogen werden. Eine solche Hochdruckverschraubung ist ein Metall auf Metall gedichtetes System ohne weitere Dichtungen: Das Rohrende wird mit einem Aussengewinde versehen auf das eine Hülse aufgeschraubt wird. Das Rohrende selbst wird zu einem Kegel mit einem Öffnungswinkel von  $58^\circ$  abgedreht. Das Gegenstück der Verschraubung ist eine Kegelsenkung von  $60^\circ$  Öffnungswinkel. Diese Senkung befindet sich am Boden einer Gewindebohrung, in die mit einer Überwurfschraube via der oben genannten Hülse der Kegel in die Kegelsenkung gedrückt wird. Es ergibt sich nach Anziehen der Überwurfschraube eine ringförmige Anpress-

fläche mit sehr hohem Anpressdruck. Das typische Anzugsdrehmoment liegt bei 100 bis 150 Nm. Es ist zu beachten, dass ein zu großer Anpressdruck die Kegel plastisch verformt und so die Verschraubung unbrauchbar macht. Ein zu kleiner Anpressdruck gewährleistet keine Dichtheit. Die Hochdruckkapillare ist ein kalt gezogenes Edelstahlrohr mit 6.35 mm Aussendurchmesser und 1.60 mm Innendurchmesser aus dem Werkstoff 1.4404.

Das Druckübertragungsmedium ist die bei Druckexperimenten oft benutzte Mischung aus n-Pentan und iso-Pentan zu gleichen Volumenanteilen. Diese Mischung gewährleistet Hydrostatik bis 130 K, 1 GPa [56]. Eine Skizze und ein Foto der Kupfer-Beryllium-Zelle findet man in Abbildung 3.2.



**Abb. 3.2:** Schematischer Schnitt durch Druckzelle und Kühlmantelübertopf (links) und Foto der Kupfer-Beryllium-Druckzelle (rechts). Die Druckzelle ist auf einen Betriebsdruck von 700 MPa ausgelegt. Die Länge beträgt etwa 150 mm, der Aussendurchmesser 70 mm. Das Experimentiervolumen ist 40 mm lang bei einem Durchmesser von 14 mm. Die Abdichtung der Hochdruckdurchführung gegen die Zelle erfolgt durch eine Bridgman-Dichtung. Auf dem Foto sieht man zusätzlich zur Zelle den Deckel des Kühlmantelübertopfs (Messing), die beiden Anschlüsse für das Kühlgas oberhalb des Deckels und die Druckübertragungskapillare. Der Kühlmantelübertopf ist abgenommen.

### 3.1.3 Hochdruckdurchführung und Bridgman-Dichtung

Die Hochdruckdurchführung (Abbildung 3.2, linke Seite und Foto in Abbildung 3.6 oberhalb des Dilatometers) besteht aus Edelstahl und führt vier jeweils gegen Masse elektrisch isolierte Durchführungen vom Experimentiervolumen nach aussen. Als Isolierstoff benutzt man das Polymer PVDF<sup>1</sup>. Ein Herausschießen der Messleitungen beim Drucken wird durch eine konische Form der Innenleiter vermieden. Gegen die Zelle dichtet eine gewöhnliche Bridgman-Dichtung [57, 58] sehr zuverlässig. Eine Bridgman-Dichtung besteht typischerweise aus einer Anzahl von Ringen mit

<sup>1</sup>PVDF=Poylvinylenfluorid



rechteckigem Querschnitt. In unserem Fall haben wir zuunterst, also direkt am Experimentiervolumen, einen PTFE-Ring<sup>2</sup>, darüber liegt ein PAI-Ring<sup>3</sup>. Den Abschluss macht ein Kupfer-Beryllium- oder Stahlring. Die Dichtung wird von oben durch die Verschraubung in ihren Sitz gepresst. Die zwar einfache aber sehr trickreiche Konstruktion garantiert Dichtheit: Die Dichtung wird nur auf der Ringfläche von der Verschraubung gestützt. Will nun das Druckmedium die Dichtung nach oben herausdrücken, so lastet der Druck des Druckmediums auf der gesamten Fläche des Durchführungsstopfens. Die daraus resultierende Kraft kann nur von der Ringfläche aufgenommen werden, denn nur diese Fläche wird von der Verschraubung unterstützt. Das bedeutet aber nichts anderes als dass der Druck in der Dichtung entsprechend dem Verhältnis aus Durchführungsfläche und Ringfläche größer ist als der Druck im Experimentiervolumen, von Reibungsverlusten an den Wandungen abgesehen. Somit kann kein Druckmedium entweichen. Das Herausfließen der Dichtung kann nur durch sehr kleine Spalte zwischen Zellenwandung und Dichtung selbst sicher gestellt werden. Deshalb nutzt man die Kombination aus sehr weichen Materialien (PTFE) und harten Kunststoffen (hier PAI) und Metall. Der Metallring wird nur wenig auseinander gedrückt, genügend aber um den PAI-Ring nicht herausfließen zu lassen. Dieser wiederum ist weich genug um die Spalte soweit klein zu machen, dass der eigentliche Dichtstoff (PTFE) nicht mehr herausfließt. Die Deformation beim Metall- und PAI-Ring sind elastisch, sodass ein problemloses Öffnen der Zelle möglich ist. Der PTFE-Ring unterliegt größerem Verschleiss und muss nach etwa zehn Öffnungs-Schließ-Zyklen ausgetauscht werden. Die Lebensdauer des PAI-Rings ist unter gleichen Bedingungen etwa doppelt so lang. Ein sich beim Metallring im Laufe der Zeit aufwerfender Grat kann mit einem Abziehstein und Polierpapier leicht entfernt werden, was eine weitere uneingeschränkte Verwendung des Rings erlaubt. Um ein Festfressen der Verschraubung zu verhindern werden die Gewindegänge vor dem Festschrauben mit gewöhnlichem Schmierfett leicht gefettet. Das Festziehen der Verschraubung erfolgt mit einem Vierkantsteckschlüssel, wobei ein Hebel von etwa 50 cm benutzt wird. Das Anzugsdrehmoment schätzt man mit etwa 100 Nm ab.

Für den Fall des Kollabierens der Dichtung infolge von Materialermüdung, steht quasi als Notausgang am unteren Ende der Verschraubung eine Druckentlastungsbohrung zur Verfügung. Das Verschraubungsgewinde soll so vor Zerstörung geschützt werden. Durch diesen Kanal mit 2 mm Durchmesser werden dann alle Kunststoffteile durch die Zellenwandung fein zerstäubt ins Freie gedrückt.

#### 3.1.4 Sicherheit

Hochdruckexperimente implizieren immer die Gefahr, dass bei Versagen einer Komponente, seien es Verschleisssteile wie Dichtungen oder permanente Bauteile wie Rohre, Druckmedium herausschießt. Wir benutzen als Druckübertragungsmedium eine Flüssigkeit. Darüberhinaus sind die unter Druck stehenden Volumina von der

---

<sup>2</sup>PTFE-Polytetrafluorethylen

<sup>3</sup>PAI=Polyamidimid



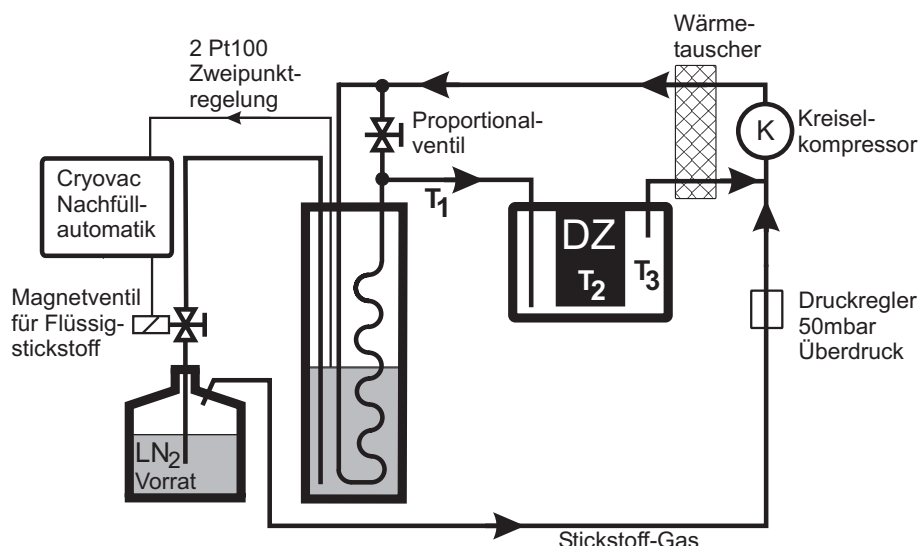
Größenordnung 10 ml. Das sogenannte Druck-Inhaltsprodukt beträgt damit  $70 \text{ bar} \cdot \text{l}$ . Anlagen dieser Art gelten als vergleichsweise harmlos, da die im Druckmedium gespeicherte Energie nicht sonderlich groß ist. Allerdings kann eine explosionsartig herausgeschleuderte Dichtung erheblich Schaden anrichten. Dieser Gefahr trägt man Rechnung, indem der gesamte Aufbau von einer 15 mm starken Holzverschalung umgeben wird.

## 3.2 Kühlkreislauf

Infolge der Anforderungen an Druckfestigkeit der Zelle ist diese sehr massiv ausgeführt und wiegt etwa 10 kg. Diese Menge Material rasch abzukühlen erfordert einen leistungsfähigen Kühlmechanismus. In unserem Fall arbeiten wir mit einem dynamischen Prinzip, d.h. ein vortemperiertes Kühlmedium umströmt die Zelle. Diese ist am Deckel eines verschließbaren Übertopfs montiert (Abbildung 3.2), durch den das Kühlmedium strömt. Somit hat die Zelle fast auf ihrer gesamten Aussenfläche Kontakt zum Kühlmedium. Für Temperaturen oberhalb 200 K lässt man eine Ethanol-Methanol-Mischung zirkulieren, die zuvor in einem kommerziellen Thermostiergerät vom Typ Haake C75P vorgekühlt wurde. Dieses Gerät hat eine Regelgenauigkeit von besser als 0.05K. Desweiteren sind Temperaturrampen programmierbar. Man hat eine Kühlleistung von etwa 200 W im mittleren Temperaturbereich zur Verfügung.

Für tiefere Temperaturen (bis etwa 130 K) findet ein Eigenbau-Gaszirkulator (Abb. 3.3) Anwendung. Die Anforderung war, ein Kühlsystem zu bauen, das zuverlässig, schnell und so schonend wie möglich die Druckzelle kühlt. Kommerzielle Gaskühlsysteme verdampfen mit enormer Heizleistung flüssigen Stickstoff und temperieren das kalte Gas wiederum mit einem Heizwiderstand. Der Gasfluss bei Apparaten dieser Art ist nicht ausreichend für unsere Zwecke. Darüberhinaus erscheint es höchst unökonomisch durch Heizen, beginnend bei flüssigem Stickstoff, auf beispielsweise 200 K zu thermalisieren. Als Alternative gäbe es Badkryostate. Da ein Einbau der Druckzelle in einen gewöhnlichen Badkryostaten aus mechanischen Gründen nicht sinnvoll erscheint, wurde ein anderer Weg beschritten:

Die Idee besteht darin, gasförmigen Stickstoff extern zu temperieren und über Rohrleitungen zur Druckzelle zu leiten. Aktiv heizen muss man nicht. Dies geschieht einerseits durch Wärmeeintrag von der Umgebung und durch den Kreiselkompressor, der das Gas zirkuliert. Stickstoffgas wird durch eine Kupferrohrspirale bestehend aus 10 m Kupferrohr mit Innendurchmesser 12 mm durch ein Dewargefäß geführt, das mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist und dessen Füllstand mittels eines Cryovac-Nachfüllreglers konstant gehalten wird. Dies kühlt das Gas auf eine konstante Temperatur. Über ein Proportionalventil kann nun warmes Abgas von der Zelle mit kaltem Gas aus dem Dewargefäß gemischt und zur Druckzelle geleitet werden. Genauer: Man legt durch die Ventilstellung des Proportionalventils fest, wieviel warmes Abgas direkt zur Druckzelle zurückgeführt wird. Ist das Ventil ganz geöffnet, strömen etwa 80% des Gases direkt zurück. Ein zweites Ventil, das den Kaltgasstrom separat regelt oder ein Mischer waren nicht nötig. Die Impedanz der Kupferrohrspirale in Kombi-



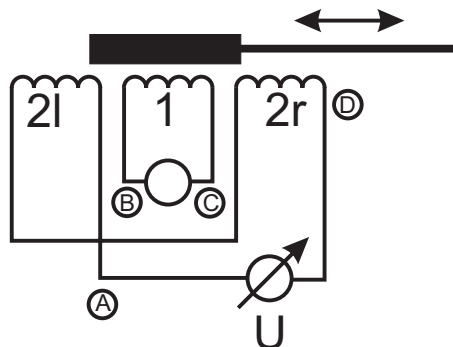
**Abb. 3.3:** Schema des Kühlkreislaufes für Temperaturen zwischen 130 K und Zimmertemperatur. Auf die Temperatur  $T_1$  wird das Proportionalventil geregelt.  $T_2$  ist die Temperatur in der Druckzelle (DZ),  $T_3$  am Abgasstrom des Zellengehäuses. Alle Thermometer sind Pt100-SMD-Bauteile, deren Widerstand in Vierdrahtmessung von Multimetern vom Typ HP 34401A ausgelesen wird. Die mit *Stickstoff-Gas* gekennzeichnete Leitung stellt sicher, dass Gasverluste im Kreislauf ausgeglichen werden.

nation mit dem Proportionalventil liefert sehr gute Ergebnisse. Die Regelung der Anlage übernimmt ein PC. Die Steuerungssoftware ist in LabView geschrieben, die Messgeräte sind über GPIB-Schnittstellen mit dem Steuerrechner verbunden. Die Gasumwälzung von etwa 100 l/min leistet der Kreiselkompressor. Somit liegt ein geschlossener Kühlkreislauf vor. Verluste durch unvermeidbare Undichtigkeiten beim Kreiselkompressor gleicht man druckgeregelt an den Ansaugseite des Kompressores aus. Gasverflüssigung in der Kupferrohrspirale tritt nur bei Zugastemperaturen von unter etwa 130 K auf und stört somit nicht. Helium als Wärmeträger weist diesen Nachteil nicht auf, ist aber teurer. Details hinsichtlich der Gasführung findet man in Abbildung 3.3. Die Regelgenauigkeit dieser Anordnung liegt bei etwa 0.1 K, maximale Kühlraten mit der Zelle als Last betragen 2 K/min. Man erreicht damit die Präzision kommerzieller Systeme, jedoch bei weit höherer Kühlleistung. Der Flüssigstickstoffverbrauch liegt bei etwa 10 l/h. Durch bessere Wärmeisolation der Verbindungsrohre zum Kühlmantel der Druckzelle und durch Optimierung des Wärmetauschers lässt sich die Wirtschaftlichkeit des Systems verbessern.

### 3.3 Dilatometrie

Die Bestimmung der Zustandsgleichung von Flüssigkeiten und Festkörpern ist eine alte Disziplin in der Physik der kondensierten Materie. Apparaturen zur Messung der thermischen Ausdehnung bei Atmosphärendruck sind wohl bekannt. Die experimentelle Schwierigkeit in unserem Fall besteht darin, eine Anordnung zu bauen,

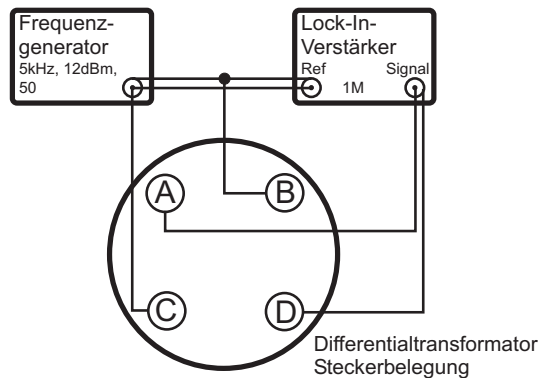
die es erlaubt, im gesamten interessanten Druck- und Temperaturbereich, die relativen Volumina unserer Glasbildner/Gläser zu untersuchen. Klarerweise muss dieser Aufbau im Experimentiervolumen Platz finden. Somit ergeben sich folgende Anforderungen: Die Volumenmessung darf nicht vom angelegten Druck oder von der Temperatur abhängen. Der Aufbau darf höchstens 13 mm Aussendurchmesser haben und höchstens 40 mm lang sein, denn sonst passt er nicht in die Druckzelle. Die Auslesung des Dilatometers darf nicht mehr als vier Messleitungen beanspruchen, da die Hochdruckdurchführung nur vier Messleitungen zur Verfügung stellt. Wiederverwendbarkeit und experimentelle Praktikabilität sind vorausgesetzt. Die Lösung ist ein Faltenbalgdilatometer in Anlehnung an [58]. Ein Bronzefaltenbalg wird mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt und beidseitig verschlossen. Die Federkonstante der Flüssigkeit ist groß gegenüber der axialen Federhärte des Balgs. Somit stört dieser nicht. In radialer Richtung ist der Balg viel steifer als in axialer, d.h. ein aussen angelegter hydrostatischer Druck wird den Balg fast ausschließlich axial stauchen. Die Volumenbestimmung reduziert sich somit auf eine Längenmessung. Diese führt man mit einem Differentialtransformator aus. Zur Funktion des Differentialtransformators wird auf Abbildung 3.4 verwiesen. Eine Primärspule ist über einen Eisenkern mit zwei gegensinnig verschalteten Sekundärspulen induktiv gekoppelt. Liegt Symmetrie vor, so addieren sich die in den beiden Sekundärspulen induzierten



**Abb. 3.4:** Prinzip des Differentialtransformators zur Längenmessung. An der mittleren Spule 1 (Primärspule, Anschlüsse B und C) wird eine Wechselspannung angelegt. Die äußeren beiden Spulen 2l und 2r sind gegensinnig in Reihe verschaltet, so dass sich die Sekundärspannung im symmetrischen Fall zu Null kompensiert (Sekundärspule, Anschlüsse A und D). Ein Verschieben des Eisenkerns ändert die magnetische Kopplung zwischen der Primär- und den beiden Sekundärspulen. Die Anordnung wird asymmetrisch und die Sekundärspannung von Null verschieden. Eine phasenempfindliche Messung liefert noch zusätzlich die Information, ob sich der Eisenkern links oder rechts von der Mitte befindet und ermöglicht das Eliminieren von Beiträgen infolge kapazitiver Kopplung der Spulen.

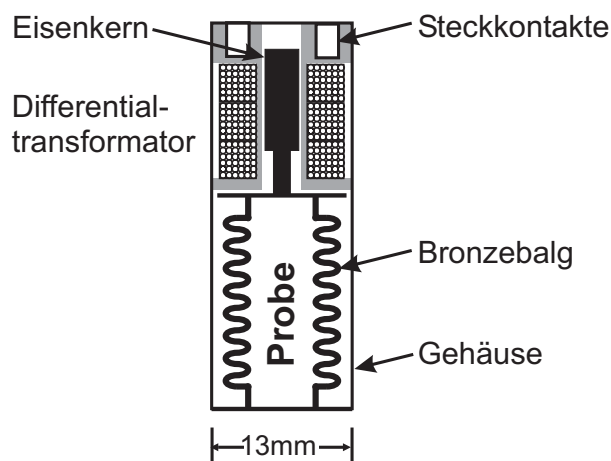
Spannungen zu Null. Wird die Kopplung durch Verschieben des Kerns asymmetrisch, ist die Ausgangsspannung von Null verschieden. Für genügend kleine Auslenkungen beobachtet man eine lineare Abhängigkeit des Signals vom Verfahrensweg.

Nun zur Realisierung: In unserem Fall wurden für jede Spule 250 Windungen Kupferlackdraht mit einem Durchmesser von 0.2 mm auf einen Spulenkörper aus PAI



**Abb. 3.5:** Beschaltung des Differentialtransformators aus Abb. 3.4. Der Frequenzgenerator ist an der Primärseite (Anschlüsse B und C), das phasenempfindliche Voltmeter (hier ein Lock-In-Verstärker) an der Sekundärseite (A und D) des Differentialtransformators angeschlossen.

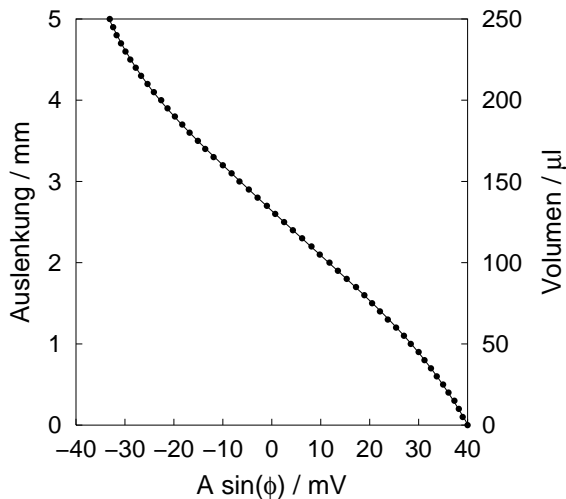
aufgebracht. Der Eisenkern (St37) hat einen Durchmesser von 3 mm und ist 9 mm lang. Dieser ist über eine Messingstange am oberen Deckel des Faltenbalges weich eingelötet (Lot Sn60Pb). Der Deckel und der Boden sind ebenfalls über eine Weichlötung miteinander verbunden. Der Boden ist am Messinggehäuse weich verlötet, die Spulen-anordnung ist am anderen Ende des Gehäuses mit Epoxidkleber fixiert. Der Faltenbalg hat einen Innendurchmesser von 6 mm, eine Wandstärke von 0.1 mm und einen Aussendurchmesser von 10 mm. Auf einer maximal elongierten Länge von 20 mm und einer maximal gestauchten Länge von 15 mm hat der benutzte Balg 12 Wellen. In Abbildung 3.6 (links) sind der Übersichtlichkeit halber nur 8 Wellen dargestellt.



**Abb. 3.6:** Dilatometer mit induktiver Auslesung. Im linken Teilbild (schematischer Schnitt) ist das Prinzip des Dilatometers dargestellt. Die flüssige Probe wird in den Faltenbalg luftfrei eingefüllt. Die Längenmessung erfolgt mit dem Differentialtransformator am Kopf des Aufbaus. Das rechte Teilbild ist eine Fotografie des Dilatometers (untere Bildhälfte) mit Hochdruckdurchführung (obere Bildhälfte). Die Länge des Dilatometers ist 39.5 mm, sein Durchmesser 13.0 mm.

Die maximale messbare Volumenänderung liegt im Bereich von 30% (siehe Abbildung 3.7), was ausreichend ist für typische Flüssigkeiten wie Glycerin, Wasser<sup>4</sup> oder Pentan im untersuchten Druckbereich. Die Probe wird durch eine am Boden befindliche Öffnung, in die eine etwa 12 mm lange Messinghülse mit 1.5 mm Innendurchmesser eingelötet ist, eingefüllt. Die Hülse wird knapp über dem Boden verquetscht, abgeschnitten und am Quetschgrat weich zugelötet. Abbildung 3.5 zeigt die prinzipielle Beschaltung des Differentialtransformators. Die Primärseite des Differentialtransformators wird mit einem Frequenzgenerator (HP 3335A) verbunden. Die Auslesung der Sekundärspulen erfolgt phasensensitiv mit einem Lock-In-Verstärker (Ithaco 3961B). Man liest die Projektion der Amplitude  $A \cdot \sin(\phi)$  aus, wo  $\phi$  der Phasenwinkel zwischen Anregung und Messsignal ist. Dies eliminiert Beiträge durch die in diesem Aufbau unvermeidbare kapazitive Kopplung zwischen den Spulen. Der Absolutwert der Spannung am Frequenzgenerator ist prinzipiell unwichtig, nur konstant muss er sein. Der Frequenzgenerator wurde bei 5 kHz und Maximalamplitude 12 dBm betrieben. Differentialtransformatoren haben bauartbedingt keinen guten Wirkungsgrad: Das Messsignal liegt im 10 mV-Bereich, was jedoch völlig ausreicht für eine einwandfreie Messung mit dem Lock-In-Verstärker.

Die Kalibration erfolgt derart, dass der nicht befüllte Faltenbalg über eine Mikrometerschraube gestaucht wird. Dabei liest man das Differentialtransformatorsignal aus. Das aus dem am Boden nicht verschlossenen Faltenbalg austretende Volumen wird mit einer kalibrierten Messkapillare bestimmt. Somit hat man Information über Länge, Volumen und Messsignal. Die Charakterisierung des Dilatometers ist in Abbildung 3.7 dargestellt.



**Abb. 3.7:** Charakterisierung des Differentialtransformators. Auslenkung des Eisenkerns und verdrängtes Volumen in Abhängigkeit vom Signal des Lock-In-Verstärkers (Ithaco 3961B)  $A \cdot \sin(\phi)$  wo  $A$  die Amplitude und  $\phi$  der Phasenwinkel zwischen Primär- und Sekundärspannung ist. Die Primärseite ist an einen Frequenzgenerator (HP 3335A) bei 5 kHz und 12 dBm angeschlossen. Die durchgezogene Linie ist ein Polynomfit sechster Ordnung und liefert eine sehr gute Anpassung an die Messdaten. Dieser Fit ist Grundlage der Volumenmessung in dieser Arbeit.

<sup>4</sup>Wasser weist bei Atmosphärendruck eine Kompressibilität von 4% pro 100 MPa auf, die zu hohen Drücken abnimmt [58].

Die einzige zusätzliche Größe um relative Volumina zu bestimmen, ist das nicht-komprimierte Volumen am Anfang. Durch Einwägung der Messsubstanz kann dieses leicht ermittelt werden. Typische Werte liegen zwischen 700 und 800  $\mu\text{l}$ . Zur Überprüfung der Kalibration wird Wasser benutzt, dessen volumetrische Eigenschaften unter Druck bekannt sind [58, 59]. Der Vergleich ergibt eine Übereinstimmung des relativen Volumens und damit der Dichte von besser als 5% für den Bereich zwischen Atmosphärendruck und 700 MPa.

### 3.4 Dielektrische Spektroskopie

Die Dilatometrie liefert interessante Daten über die Statik der Systeme. Die Dynamik lässt sich dagegen in eleganter Weise mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie bestimmen, die als gängige Methode herangezogen wird, Relaxationsvorgänge in dielektrischen Festkörpern bzw. Flüssigkeiten zu untersuchen.

#### 3.4.1 Prinzip und Messgrößen

Ausgangspunkt der Beschreibung sind die Maxwell-Gleichungen. Der Vektor der dielektrischen Verschiebung  $\mathbf{D}$  ist über

$$\mathbf{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (3.1)$$

mit dem elektrischen Feld verknüpft.  $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ As/(Vm)}$  ist die Permittivität des Vakuums. Fragt man nun das System durch ein elektrisches Feld  $\mathbf{E}$  frequenzabhängig, so antwortet es auf das elektrische Feld mit Polarisation  $\mathbf{P}$ . Somit kann man schreiben

$$\mathbf{P} = \chi \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad , \quad (3.2)$$

wobei die Verknüpfung zwischen elektrischem Feld und Polarisation durch die dielektrische Suszeptibilität  $\chi$  hergestellt wird. Mit

$$\mathbf{P} = \mathbf{D} - \mathbf{D}_0 = \varepsilon \varepsilon_0 \mathbf{E} - \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad , \quad (3.3)$$

hat man  $\chi = \varepsilon - 1$ . Im allgemeinen ist  $\chi$  und damit  $\varepsilon$  ein Tensor. Im Falle isotroper Medien, wie beispielsweise bei Flüssigkeiten und Gläsern, ist  $\varepsilon$  einfach eine komplexe Zahl.

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (3.4)$$

Der Realteil  $\varepsilon'$  beschreibt die energiespeichernden Prozesse, der Imaginärteil  $\varepsilon''$  die dissipativen. Im konkreten Fall einer Parallelschaltung von einem verlustfreien Kondensator mit der Kapazität  $C'$  (Leerkapazität sei  $C_0$ ) und einem Widerstand  $R$  ergibt sich als Funktion der Kreisfrequenz  $\omega$ :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \frac{C(\omega)}{C_0} = \frac{C'(\omega)}{C_0} - i \frac{C''(\omega)}{C_0} = \frac{C'(\omega)}{C_0} - i \frac{1}{\omega R C_0} \quad (3.5)$$

Somit hat man  $\varepsilon'(\omega) = \frac{C'(\omega)}{C_0}$  und  $\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\omega R C_0}$ . Obige Parallelschaltung als Ersatzschaltung wird üblicherweise für dielektrische Messungen herangezogen. Detaillierte Ausführungen über die Theorie der Dielektrika findet man z.B. in [60].

### 3.4.2 Polarisationsmechanismen und Relaxation

Im Festkörper bzw. in der Flüssigkeit findet man verschiedene Polarisationsmechanismen. Bei Frequenzen unterhalb des Mikrowellenbandes rührt die Polarisation von der Orientierung von Dipolen her, sofern permanente elektrische Dipole vorhanden sind, die sich im elektrischen Feld ausrichten. Zwischen Mikrowellenband und Infrarotlicht dominieren ionische Anteile also das Gegeneinanderverschieben von Ionen. Bei noch höheren Frequenzen, typischerweise im sichtbaren Spektrum, findet man elektronische Polarisation: Orbitale verlagern sich bezüglich der Kerne.

Der in dieser Arbeit genutzte Frequenzbereich erstreckt sich von wenigen mHz bis in den MHz-Bereich. Die untersuchten Substanzen besitzen alle ein permanentes elektrisches Dipolmoment. Somit befindet man sich im Bereich der dipolaren Polarisation.

Relaxation bezeichnet den zeitverzögerten Vorgang, den ein aus dem Gleichgewicht gebrachtes System ausführt, um wieder ins Gleichgewicht zu kommen. Die Störung ist in unserem Fall die Änderung des elektrischen Feldes<sup>5</sup>, in dem sich die Probe befindet, die Antwort des Systems die Polarisation, welche via der dielektrischen Funktion  $\varepsilon$  gemessen wird.

Die theoretische Beschreibung von Relaxationsprozessen gründet sich im einfachsten Fall auf den Debye-Relaxator [61]. Wir teilen die Polarisation in einen instantanen Anteil  $\mathbf{P}_\infty$  und einen dipolaren Relaxationsanteil  $\mathbf{P}$  auf. Als Startbedingung wählen wir ein System mit von Null verschiedener statischer Polarisation  $\mathbf{P}_s$ . Dies wird erreicht durch ein elektrisches Feld  $\mathbf{E}$ , das vor unendlich langer Zeit eingeschaltet wurde. Die Annahme ist, dass die Polarisationsänderung mit der Zeit proportional zur Polarisation selbst ist:

$$\frac{d\mathbf{P}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{P}_\infty - \mathbf{P}_s + \mathbf{P}(t)}{\tau_{\text{Debye}}} \quad , \quad (3.6)$$

wobei  $\tau_{\text{Debye}}$  die Debye-Relaxationszeit ist. Schaltet man nun das elektrische Feld aus, so zerfällt die Polarisation exponentiell schnell. Linear-Response-Theorie ergibt für die dielektrische Funktion [17]

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_s + (\varepsilon_\infty - \varepsilon_s) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{Debye}}}\right) \quad . \quad (3.7)$$

$\varepsilon_\infty$  sind instantane, optische Beiträge zur dielektrischen Funktion,  $\varepsilon_s$  statische. Laplace-Transformation liefert die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktion:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt \quad (3.8)$$

Das Ergebnis der elementaren Integration ist die bekannte Debye-Gleichung für die dielektrische Relaxation:

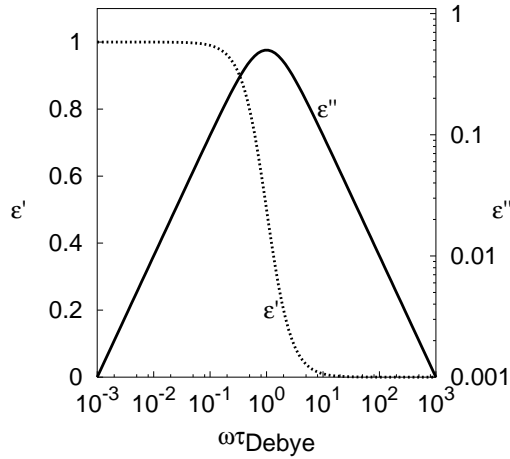
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_{\text{Debye}}} \quad (3.9)$$

---

<sup>5</sup>Typische Feldstärken bei dielektrischer Spektroskopie liegen in der Größenordnung von 1 bis 10 V/mm.



In Abbildung 3.8 ist der Real- und Imaginärteil des Debye-Relaxators dargestellt.



**Abb. 3.8:** Debye-Relaxator: Realteil ( $\epsilon'$ ) und Imaginärteil ( $\epsilon''$ ) der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit von  $\omega\tau_{\text{Debye}}$ . In diesem Fall wurde  $\epsilon_s = 1$  und  $\epsilon_\infty = 0$  gewählt.

Dieses Modell besitzt nur eine einzige Relaxationszeit  $\tau_{\text{Debye}}$ . Die Hinzunahme weiterer Zeitkonstanten insbesondere das Einsetzen einer breiten Verteilung von Relaxationszeiten schlägt sich im Frequenzraum in einer Verbreiterung des Imaginärteils der Relaxationskurve nieder. In der Zeitdomäne wird aus dem monoexponentiellen Verlauf der Polarisierung ein sogenannter Stretched-exponential-Verlauf  $\exp(-(t/\tau)^\beta)$ . Eine solche Funktion heisst Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion (KWW-Funktion) [62]. Im Prinzip kann mit dem Debyeschen Ansatz und einer geeigneten Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten jede gemessene Relaxationskurve beschrieben werden. Darüberhinaus existieren viele empirische Funktionen, wie z.B. die Havriliak-Negami-Funktion (Gl. 4.12) im Frequenz- bzw. die KWW-Funktion im Zeitraum, die das Verhalten der dielektrischen Funktion beschreiben sollen. Die Aussagekraft einer solchen empirischen Funktion sollte allerdings nicht überschätzt werden.

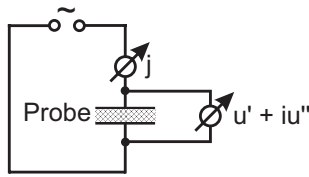
Im Prinzip genügt es, entweder den Real- oder dem Imaginärteil der dielektrischen Funktion zu messen, denn die Kramers-Kronig-Relationen verknüpfen beide eineindeutig, sofern man eine der beiden Größen bei allen Frequenzen kennt. Details zur Herleitung findet man in [17].

### 3.4.3 Realisierung

Zur Messung der dielektrischen Eigenschaften der zu untersuchenden Substanz wird diese in einen Messkondensator gefüllt. Dieser kann als einfacher Plattenkondensator ausgeführt sein oder wie in unserem Fall als Zylinderkondensator. Dieser hat den Vorteil der kompakteren Bauweise. Das zylindrische Experimentiervolumen der Druckzelle spricht ebenfalls für einen Zylinderkondensator. Bevor auf diesen näher eingegangen wird, soll zunächst das Messprinzip der Impedanzmessung vorgestellt werden. Abbildung 3.9 ist eine schematische Skizze der Impedanzmessung.

Man führt eine komplexe Strom-Spannungsmessung durch. Gleichbedeutend dazu: Man misst Strom und Spannung phasenempfindlich. Typische Relaxationen in Gläsern weisen Verluste  $\tan(\delta) = 1/(\omega RC)$  im Bereich von  $10^{-3}$  auf. Dies stellt hohe Anforderungen an das Messgerät, zumal man diese Auflösung zwischen wenigen mHz

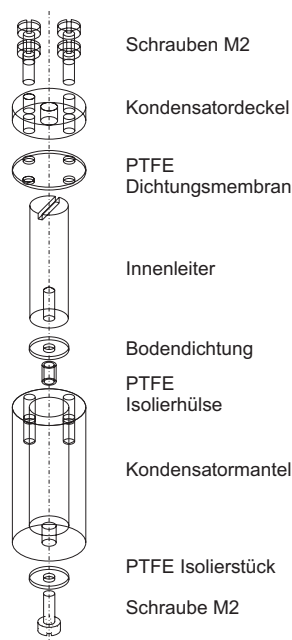




**Abb. 3.9:** Die Messung von  $C$  und  $R$  beruht auf einer komplexen Strom-Spannungsmessung.

und einigen MHz erreichen möchte. Wir benutzen einen Impedanzanalysator vom Typ *Alpha* der Firma Novocontrol, der eine Auflösung von etwa  $3 \cdot 10^{-5}$  für  $\tan(\delta)$  besitzt. Gerätespezifische Eigenschaften findet man in [63]. Bei der Analyse der Daten wurde eine experimentell bestimmte parallel zur Probe liegende Parasitärkapazität abgezogen. Diese beträgt 6.3 pF. Die gemessene Leerkapazität bestimmt man zu 16.4 pF. Ansonsten wurden keine Korrekturen durchgeführt. Verluste gegen Masse werden vom Impedanzanalysator bis zu einer Frequenz von etwa 1 MHz automatisch sehr gut korrigiert. Bei Frequenzen darüber treten Artefakte auf, die insbesondere bei kleinen Verlusten in der Probe sichtbar werden. Um diese Effekte klein zu halten, wählt man möglichst kurze Zuleitungs-koaxialkabel. Zu kleinen Frequenzen ist man in erster Linie durch die Zeit limitiert: 1 mHz impliziert eine Wartezeit im Bereich einer Stunde, da der Impedanzanalysator zusätzlich zur Probe intern noch Referenzkondensatoren vermisst. Über diesen Zeitraum müssen die äusseren Bedingungen so konstant wie möglich bleiben.

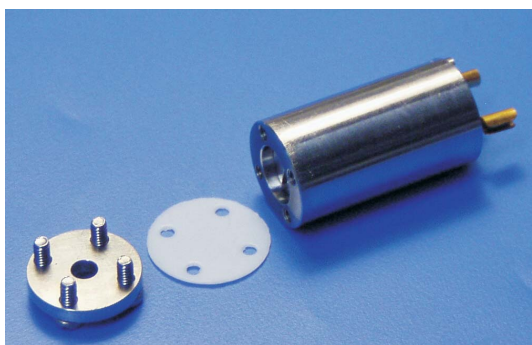
Eine Skizze des Zylinderkondensators findet man in Abbildung 3.10. Zusätzlich zur Skizze sei erwähnt, dass der Innenleiter durch zwei PTFE-Ringe gegen den Kondensatormantel zentriert wird.



**Abb. 3.10:** Explosionszeichnung des benutzten Zylinderkondensators. Die eingesetzten Materialien sind Edelstahl 1.4572 und PTFE. Der Innenleiter hat einen Durchmesser von 6.60 mm, die Bohrung 7.00 mm. Mit einer Länge des Innenleiters von 20 mm ergibt sich eine theoretische Leerkapazität von 18.9 pF. Die obere PTFE-Membran dient als Druckübertragungs-membran und separiert das Druckübertragungsmedium von der Probe. Die elektrische Kontaktierung an der Hochdruckdurchführung erfolgt mit Steckverbindern. Eine Fotografie des Kondensators ist in Abbildung 3.11 zu sehen.

Der Innenleiter ist etwas kürzer als der Kondensatormantel. Dies ist notwendig, um der Membran Spielraum bei Kompression der Messsubstanz zu geben. Die Befüllung des Kondensators erfolgt im Exsikkator: Ein Tropfen der zu messenden Substanz wird auf die Oberseite des Kondensators gegeben. Dies ist möglich, da der Innenlei-

ter bezüglich des Mantels etwas kürzer ist. Anschließend evakuiert man den Exsikator mit einer Drehschieberpumpe. Danach wird mit trockenem Stickstoff belüftet. Eventuell muss noch Messsubstanz nachgefüllt und der Vorgang wiederholt werden. Die Probe ist nun gasfrei in den Spalt zwischen Innenleiter und Mantel gefüllt. Im nächsten Schritt wird der Kondensator mit dem Deckel verschlossen und mit vier Schrauben zugeschraubt. Als Dichtung und Druckübertragungsmembran dient eine PTFE-Scheibe. Vor dem Einbau in die Druckzelle wird der Kondensator mit Isolierfolie umwickelt. Der Kondensatormantel ist elektrisch mit der unempfindlicheren High-Seite, der Innenleiter mit dem empfindlicheren Low-Eingang des Impedanzanalysators verbunden.



**Abb. 3.11:** Fotografie des eingesetzten Edelstahl-Zylinderkondensators. Der Deckel (links) ist abgenommen. Eine PTFE-Dichtscheibe (Mitte) separiert die Probe vom Druckübertragungsmedium. Rechts oben erkennt man die vergoldeten Steckanschlüsse. Der verschlossene Kondensator ist inklusive der Steckanschlüsse etwa 30 mm lang.

#### 3.4.4 Durchführung des dielektrischen Experiments und $\alpha$ - $\beta$ -Szenario

Man hat nun zwei Möglichkeiten das dielektrische Experiment durchzuführen. Entweder variiert man bei fester Messfrequenz die Temperatur und damit die Systemrelaxationszeit  $\tau$ , genauer die Verteilung der Relaxationszeiten  $f(\tau)$ , oder man nimmt bei fester Temperatur Spektren auf.

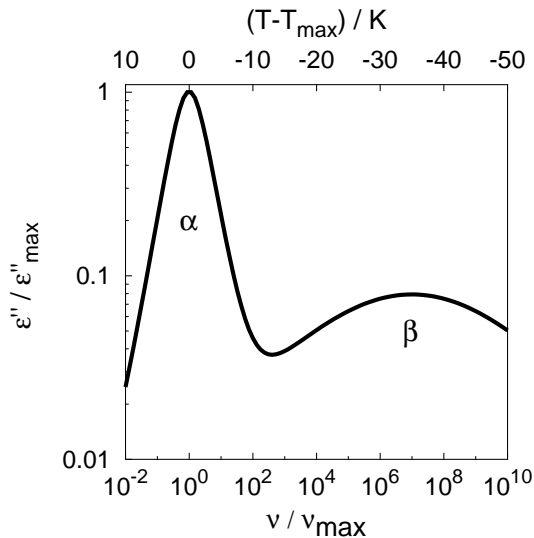
Zunächst misst man bei fester Frequenz. Nehmen wir eine Messfrequenz von 16 kHz an. Die Bedingung  $\omega\tau = 1$  bei der für den Fall des Debye-Relaxators und damit in Näherung für alle anderen Relaxatoren der Imaginärteil der dielektrischen Funktion das Maximum erreicht, impliziert, dass man ein Maximum an Energie an diejenigen Relaxatoren mit einer Relaxationszeit von  $\tau = 10^{-5}$  s verliert. Sowohl bei höherer als auch bei niedrigerer Temperatur gibt es weniger  $10^{-5}$  s-Relaxatoren und damit ein kleineres  $\epsilon''$ . Bei hohen Temperaturen können alle  $10^{-5}$  s-Relaxatoren folgen,  $\epsilon'$  ist groß, bei tiefen Temperaturen sind diese Systeme ausgefroren und somit ist  $\epsilon'$  klein. Da im letztgenannten Fall quasi nur noch elektronische Polarisation eine Rolle spielt, hat  $\epsilon'$  optische Werte. Es gilt die Maxwell-Relation  $\epsilon' = n^2$ , wobei  $n$  für den Brechungsindex steht.

Viele Glasbildner, reine Systeme und Mischungen, zeigen neben der Hauptrelaxation, der sogenannten  $\alpha$ -Relaxation bei hohen Temperaturen eine zweite Relaxation, oft als Sekundärrelaxation oder Sekundärprozess bezeichnet, tief im Glaszustand, für eine Messfrequenz von etwa 1 kHz typischerweise 20% unterhalb der Glasübergangstemperatur. Das Auftreten dieser wurde bei einfachen organischen Glasbildnern zuerst von Johari entdeckt [21]. Die untersuchten Systeme waren Chlorbenzol-Dekalin-

und Pyridin-Toluol-Mischungen. Der Sekundärprozess wird synonym auch als Johari-Goldstein-Relaxation, JG-Relaxation, JG-Prozess oder auch langsame  $\beta$ -Relaxation genannt. Die  $\alpha$ -Relaxation (Abbildung 3.12) ist bei allen untersuchten organischen Glasbildnern spektral etwas (Faktor 1-1.5 auf der logarithmischen Frequenzskala) breiter als die monoexponentielle Debye-Relaxation (Abbildung 3.8), die  $\beta$ -Relaxation ist dagegen viel breiter (Faktor 5-8 auf der logarithmischen Frequenzskala).

Das typische  $\alpha$ - $\beta$ -Szenario [14] ist in Abbildung 3.12 wiedergegeben: Für eine konstante Frequenz gilt die obere Abszisse, für ein konstantes Druck-Temperatur-Paar die untere logarithmische Frequenzachse. Seien zunächst Druck und Temperatur konstant: Es gilt die untere Abszisse. Man misst ein Spektrum des Imaginärteils der dielektrischen Funktion. Die Frequenzen wurden auf das dominierende Maximum, den  $\alpha$ -Prozess, normiert. Man sieht, dass hierbei der Sekundärprozess im allgemeinen 5 – 8 Größenordnungen schneller ist. Das Maximum der  $\alpha$ -Relaxation steht für die Systemrelaxation und die Relaxationsfrequenz bzw. Relaxationszeit ist korreliert mit der makroskopischen Viskosität [55].

Bei konstanter Messfrequenz – es gilt die obere Abszisse – tritt der  $\beta$ -Prozess erst tief im Glaszustand auf.



**Abb. 3.12:** Typisches  $\alpha$ - $\beta$ -Szenario eines organischen Glasbildners. Schematisch aufgetragen ist der auf das Maximum normierte Imaginärteil der dielektrischen Funktion gegenüber der logarithmischen auf die Frequenz des Maximums normierten Frequenz (untere Abszisse) bei festem Druck und fester Temperatur bzw. gegenüber der Temperaturdifferenz zur Temperatur des Maximums (obere Abszisse) bei fester Frequenz. Deutlich sieht man neben dem  $\alpha$ -Prozess eine Sekundärrelaxation bei entweder höherer Frequenz und gleicher Temperatur oder bei niedrigerer Temperatur und gleicher Frequenz.

Bei Frequenzen im THz-Bereich steigt der Imaginärteil der dielektrischen Funktion erneut an, das Boson-Peak-Phänomen tritt auf, das mindestens so kontrovers diskutiert wird wie der Glasübergang selbst [64, 65, 66]. Zu noch höheren Frequenzen treten innere Anregungen der Moleküle auf (Infrarotspektroskopie), die aber genauso wie der Boson-Peak nicht zum Umfang dieser Arbeit gehören. Eine Übersicht über das dielektrische Verhalten von ungeordneten Festkörpern zwischen Bruchteilen von Hz bis in den THz-Bereich findet man in [67].

Sowohl der  $\alpha$ - als auch der  $\beta$ -Prozess scheinen heterogen zu sein, d.h. die Verbreiterung der Relaxationskurven resultiert aus einer Verteilung der Relaxationszeiten

[68, 69]. Die experimentelle Grundlage bilden nichtresonante dielektrische Lochbrennexperimente z.B. [68] und NMR-Untersuchungen [70].

Diese Arbeit konzentriert sich bei den dielektrischen Untersuchungen auf die  $\alpha$ - und langsame  $\beta$ -Relaxation. Es werden isobare, isotherme und nach Kenntnis der Volumendaten auch isochore dielektrische Messungen durchgeführt und im folgenden Kapitel dargestellt.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Die Strukturierung dieses Kapitels ist nach Messsubstanzen angelegt. Es werden zunächst die drei chemisch einkomponentigen Glasbildner, meta-Fluoranilin (Abschnitt 4.1), Propylencarbonat (Abschnitt 4.2) und Glycerin (Abschnitt 4.3) untersucht. Der jeweilige Aufbau dieser Abschnitte ist ähnlich, sodass ein Querlesen prinzipiell möglich ist. Als viertes Unterkapitel werden binäre Mischungen bestehend aus meta-Toluidin, Salol und meta-Cresol jeweils in Mischung mit Anilin diskutiert. In Abschnitt 4.5 werden die Ergebnisse vergleichend diskutiert.

### 4.1 Meta-Fluoranilin

Der organische Glasbildner meta-Fluoranilin (CAS 372-19-0), eine wasserklare, leicht gelbliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, dessen Strukturformel in Abbildung 4.1 zu sehen ist, hat eine Molekülmasse von 111 g/mol und eine Massendichte von 1.16 g/cm<sup>3</sup> bei Normalbedingungen. Unter Atmosphärendruck siedet meta-Fluoranilin bei 459 K. Die Substanz hat aufgrund des stark elektronegativen Fluoratoms ein großes permanentes elektrisches Dipolmoment von 2.4 D (alle Angaben aus Beilstein [71]). Das Molekül gilt als dielektrisch starr [72]. Die Wechselwirkung zwischen den Molekülen beruht auf Wasserstoffbrückenbindungen über die Aminogruppe. Der Schmelzpunkt von kristallinem meta-Fluoranilin beträgt  $(230 \pm 2)$  K. Wir haben experimentelle Anzeichen, dass meta-Fluoranilin bei etwa 212 K einen weiteren Schmelzpunkt besitzt. Somit sollte es mindestens zwei kristalline Modifikationen geben, die energetisch sehr nahe benachbart sind. Dieser Zweig wurde allerdings in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt. Die Kristallstruktur ist nicht bekannt. Die benutzte Probe stammt von Aldrich Chemie. Die Reinheit war mit mindestens 99.5% angegeben. Die Probe wurde ohne weitere Reinigungsschritte vermessen. Die Lagerung erfolgte lichtgeschützt unter trockenem Stickstoff als Schutzgas.

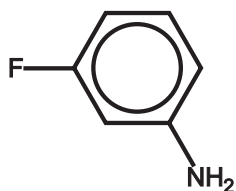
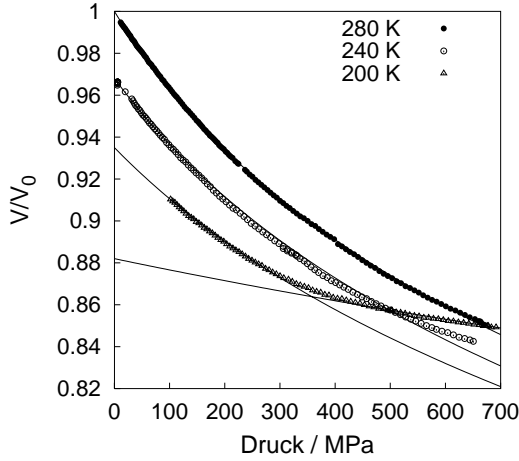


Abb. 4.1: Strukturformel von meta-Fluoranilin

Dielektrische Messungen unter Atmosphärendruck wurden in der Vergangenheit von verschiedenen Gruppen durchgeführt [72, 73, 74, 75]. Kalorische Messungen unter Druck bis 300 MPa wurden von Alba-Simionesco gemacht [11]. Darüberhinaus gibt es Ultraschalluntersuchungen [76], NMR-Messungen [77, 78] und Neutronenstreuexperimente [79] an dieser Substanz.

#### 4.1.1 Kompressibilität, thermischer Ausdehnungskoeffizient und Zustandsgleichung

Die naheliegende Art den Glasübergang zu untersuchen besteht darin, dilatometrische Messungen durchzuführen. Die Abbildung 4.2 zeigt die relativen Volumina von meta-Fluoranilin bei isothermer Kompression.



**Abb. 4.2:** Relative Volumina von meta-Fluoranilin bei isothermer Kompression bei 280 K, 240 K und 200 K.  $V_0$  bezeichnet das Volumen bei 280 K und 0,1 MPa. Die durchgezogenen Linien sind Tait-Anpassungen (Gl. 4.1, Tab. 4.1). Ab 200 K, 350 MPa sieht man deutliche Abweichungen von der Tait-Funktion: Die Ursache ist der Glasübergang.

Der Glasübergang tritt bei 200 K, 350 MPa auf. Das Verhalten von meta-Fluoranilin in der flüssigen Phase ist typisch für Flüssigkeiten generell, gleichgültig ob es sich dabei um Glasbildner handelt oder nicht. Die apparative Hysterese ist kleiner als 5 MPa, d.h. komprimierend gewonnene Daten unterscheiden sich von Dekompressionsdaten praktisch nicht. Daher sind in Abbildung 4.2 nur Messdaten aus komprimierend durchgeführten Messungen aufgetragen.

Das relative Volumen  $V/V_0$  bezieht sich immer auf das Volumen  $V_0$  bei 280 K und Atmosphärendruck. In Abbildung 4.2 sind zusätzlich zu den Messdaten Anpassungen eingezeichnet. Dies sind empirische Anpassungen nach Tait in generalisierter Form [80], die das Verhalten des Volumens einer Flüssigkeit oder eines Festkörpers unter Druck gut beschreiben. In Formeln lautet die generalisierte Tait-Gleichung, die im folgenden nur noch Tait-Gleichung genannt wird:

$$\frac{V}{V_0}(p, T) = \frac{V}{V_0}(0, T) \left[ 1 - A \ln \left( \frac{B+p}{B} \right) \right] \quad (4.1)$$

Die Anpassungsparameter sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Zusätzlich findet man dort den Slater-Grüneisenparameter  $\gamma_G$ .

$$\gamma_G := \frac{\gamma \cdot V}{\kappa \cdot C_V} \quad , \quad (4.2)$$

wobei  $\gamma$  der thermische Volumenausdehnungskoeffizient ist,  $V$  das Volumen,  $C_V$  die isochore Wärmekapazität und  $\kappa$  die isotherme Kompressibilität, berechnet sich nach Slater [81, 82] zu

$$\gamma_G = -\frac{2}{3} - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)^{-1} V \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \quad . \quad (4.3)$$

Aus der Tait-Gleichung (Gl. 4.1) ergibt sich damit für den Grüneisenparameter

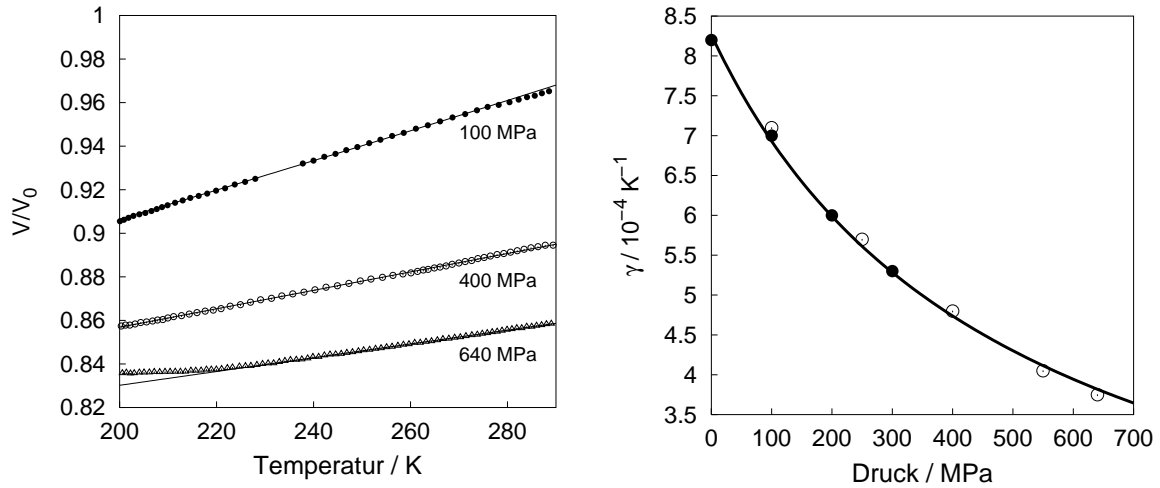
$$\gamma_G(p, T) = \frac{1}{2A} \frac{V(p, T)}{V(0, T)} - \frac{2}{3} = \frac{1}{2A} - \frac{1}{2} \ln \left( 1 + \frac{p}{B} \right) - \frac{2}{3} \quad . \quad (4.4)$$

$T / \text{K}$	$\frac{V}{V_0}(0, T)$	$A$	$B / \text{MPa}$	$\gamma_G(p = 0)$
280	1	0.125	288	3.3
240	0.968	0.129	350	3.2
200	0.935	0.139	450	2.9
200 (Glas)	0.882	0.125	2000	3.3

**Tab. 4.1:** Tait-Fit-Parameter von meta-Fluoranilin zu Gl. 4.1, Abb. 4.2.

Der berechnete Grüneisenparameter ist vergleichbar mit dem von Polymeren: Für Polyvinylacetat wurde in der Flüssigkeit ein Grüneisenparameter von etwa 5, in der Glasphase von etwa 3.5 ermittelt [83]. Nimmt man die Gültigkeit der Slater-Formel bei erhöhten Drücken an, so sieht man eine Abnahme des Grüneisenparameters zu hohen Drücken hin (Abschnitt 4.5.3).

Die isobare thermische Kontraktion wurde bei verschiedenen Drücken untersucht (Abbildung 4.3).



**Abb. 4.3:** Relative Volumina von meta-Fluoranilin bei isobarer Abkühlung (links) und thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\gamma$  als Funktion des Drucks (rechts). Linkes Bild: Während man bei 100 MPa und 400 MPa in der flüssigen Phase bleibt, tritt bei 220 K, 640 MPa der Glasübergang auf. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen unter Vorsetzung eines konstanten thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\gamma$ , d.h.  $V/V_0(p, T) = V/V_0(p, 280 \text{ K}) \cdot \exp(\gamma(p) \cdot (T - 280 \text{ K}))$ . Rechtes Bild: Die ausgefüllten Kreise sind Messdaten aus [10], offene Kreise eigene Messungen. Die durchgezogene Linie ist ein empirischer Fit: Es gilt  $\gamma(p) = 0.44 \text{ MPa K}^{-1} / (530 \text{ MPa} + p)$ .



Der thermodynamische Weg besteht aus isobarem Kühlen/Heizen. Typische Kühl- und Heizraten liegen bei 0.3 K/min. Die apparative Hysterese zwischen Kühlen und Heizen ist kleiner als 1 K und fällt daher nicht ins Gewicht. Insbesondere findet man keinen Unterschied bei den Steigungen der Kurven. Auf der linken Seite der Abbildung 4.3 ist das relative Volumen als Funktion der Temperatur dargestellt.

Deutlich sieht man bei der 640 MPa-Kurve ein Abknicken bei etwa 220 K, was bedingt ist durch den Glasübergang.

Der thermische Volumenausdehnungskoeffizienten  $\gamma$  (Abbildung 4.3, rechte Seite) in Abhängigkeit des Drucks steht mit den bisher bekannten Literaturdaten [10], die bis 300 MPa reichen, in sehr guter Übereinstimmung. Man passt eine empirische Fitfunktion der Art

$$\gamma(p) = \frac{C}{p_i + p} \quad (4.5)$$

mit den Fitparametern  $C$  und  $p_i$  an die Messdaten an und erhält  $C = 0.44 \text{ MPa K}^{-1}$  und  $p_i = 530 \text{ MPa}$  mit einem Fehler von etwa 5%.  $p_i$  kann als ein innerer Druck verstanden werden.

Eine gute Approximation – unter Annahme eines konstanten  $A$  und einer linearen Temperaturabhängigkeit von  $B$  aus Tabelle 4.1 – der Zustandsgleichung aus den hier vorgestellten Messungen berechnet sich zu

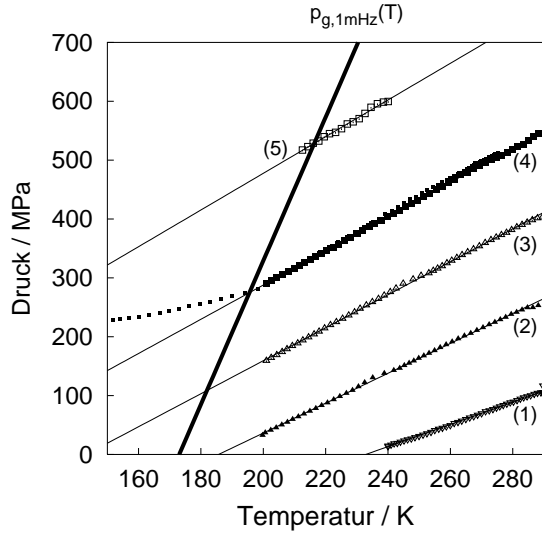
$$\begin{aligned} \frac{V}{V_0}(p, T) = & \exp(8.2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}(T - 280 \text{ K})) \cdot \\ & \cdot \left( 1 - 0.129 \ln \left( 1 + \frac{p}{748 \text{ MPa} - 1.65 (\text{MPa/K})T} \right) \right) \quad (4.6) \end{aligned}$$

Diese Zustandsgleichung hat Gültigkeit in der flüssigen Phase von meta-Fluoranilin. Im Vorgriff auf Gl. 4.9 heisst das  $p \in [0, 700 \text{ MPa}]$ ,  $T > 173 \text{ K} + 8.2 \cdot 10^{-2} \text{ K/MPa} \cdot p$ .

Zu bemerken ist, dass der Nenner im Argument des Logarithmus als lineare Funktion der Temperatur genähert wurde. Dies ist keineswegs zwingend, jedoch die einfachste Approximation, die gute Ergebnisse liefert. Oftmals werden hier Entwicklungen bis zur vierten Ordnung benutzt [59].

Die Isochoren kann man aus der Zustandsgleichung berechnen oder direkt messen: Man beginnt das Experiment bei Raumtemperatur und einem gewissen Startdruck. Damit ist die Dichte bzw. das relative Volumen festgelegt. Kühlt man nun die Probe ab, so kontrahiert sie. Dieser Volumenkontraktion wirkt man durch Dekompression entgegen. Im Experiment heisst das, man fährt einen Kühlzyklus und regelt den Druck nach, sodass das Differentialtransformatorsignal des Dilatometers konstant bleibt. Dies liefert unmittelbar die Isochore zu der eingestellten Dichte am Beginn der Messung. Abbildung 4.4 zeigt Isochoren bei fünf verschiedenen Dichten, Tabelle 4.2 die zugehörigen Anpassungsparameter eines linearen Fits. Im Vorgriff auf später dargestellte Messungen ist in Abbildung 4.4 die 1 mHz-Glasübergangslinie mit eingezeichnet.





**Abb. 4.4:** Isochoren und  $\alpha$ -Relaxation von meta-Fluoranilin. Die Messungen oberhalb 200 K wurden unter Nutzung der Flüssigkeitsumwälzkühlung durchgeführt. Isochore (4), kleine ausgefüllte Quadrate, wurde zusätzlich unter Nutzung des Gaszirkulators gemessen. Zahlenwerte zu den Isochoren entnimmt man Tabelle 4.2. Zusätzlich ist die Glasübergangslinie eingezeichnet. Im Glas flachen die Isochoren etwas ab. Der isochore Glasübergang ist möglich.

Dazu stellt man fest: Die Isochoren werden im Glas etwas flacher (Isochore (4) unter 190 K in Abbildung 4.4). Darüberhinaus sieht man, dass ein isochorer Glasübergang ohne Schwierigkeiten stattfinden kann. Einfache Glasübergangstheorien, die eine kritische makroskopische Massendichte als Voraussetzung für den Glasübergang benötigen, sind somit nicht tragfähig. In Tabelle 4.2 sind die relativen Volumina und die Steigungen der Isochoren aus Abbildung 4.4 aufgeführt.

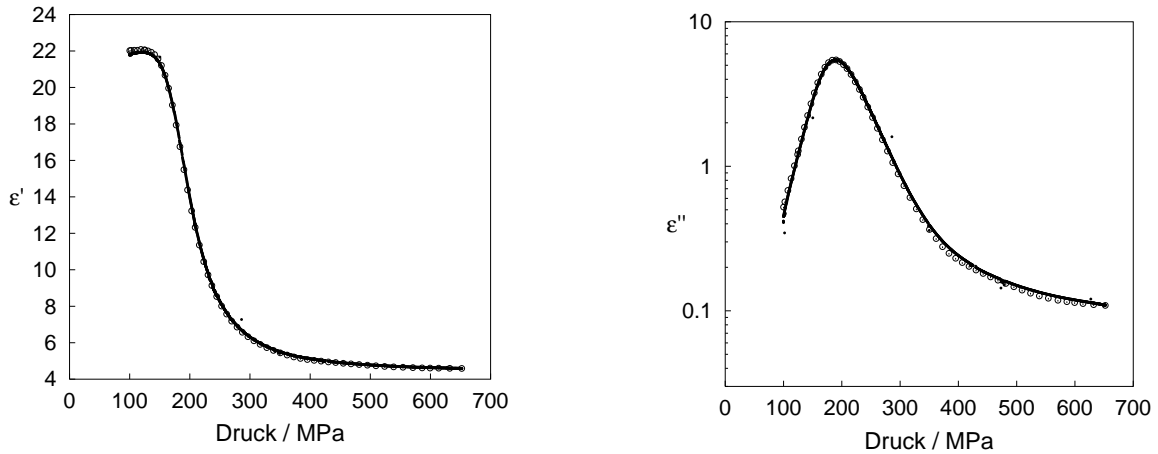
Isochore Nr.	$\frac{V}{V_0}$	Steigung / $\text{MPa K}^{-1}$	Offset / MPa
(1)	0.965	$1.9 \pm 0.2$	$-450 \pm 20$
(2)	0.928	2.5	-470
(3)	0.888	2.9	-426
(4)	0.872	3.0	-320
(5)	0.846	3.1	-145

**Tab. 4.2:** Isochorensteigungen von meta-Fluoranilin.

Je dichter die Flüssigkeit ist, desto steiler sind die Isochoren. Berechnet man aus der Zustandsgleichung (Gl. 4.6) die Isochoren beim entsprechenden relativen Volumen, so findet man in Anbetracht der einfachen empirischen Zustandsgleichung eine akzeptable Übereinstimmung. Beispielsweise erhält man in erster Ordnung zur Isochore (3) eine berechnete Steigung von  $3.1 \text{ MPa K}^{-1}$  und einen Offset von  $-446 \text{ MPa}$  statt den gemessenen  $2.9 \text{ MPa K}^{-1}$  und  $-426 \text{ MPa}$ . Die Korrekturen höherer Ordnung sind kleiner als 10%. Somit stehen die direkt gemessenen Isochoren in annehmbarer Näherung im Einklang mit der Zustandsgleichung.

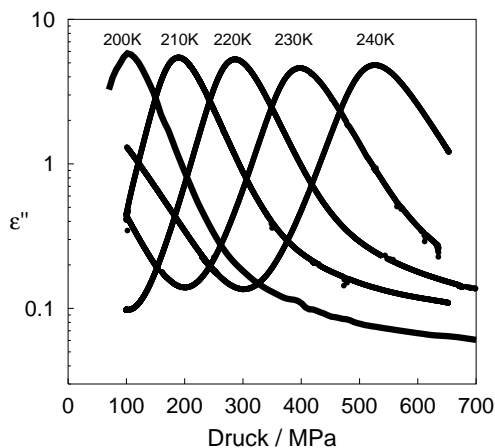
### 4.1.2 Isochrone dielektrische Messungen

Der Realteil bzw. der Imaginärteil der dielektrischen Funktion im isochron-isothermen Fall bei 16 kHz und 210 K ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Der beschrittene thermodynamische Weg ist die isotherme Kompression und darauffolgend Dekompression.



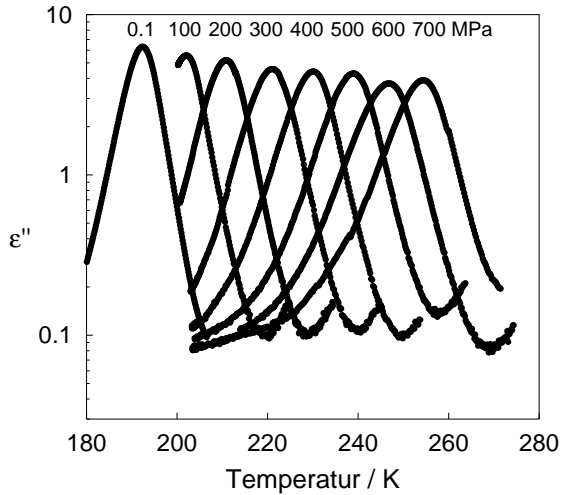
**Abb. 4.5:** Realteil  $\epsilon'$  (links) und Imaginärteil  $\epsilon''$  (rechts) der dielektrischen Funktion von meta-Fluoranilin isochron-isotherm bei 16 kHz und 210 K. Kompression (scheinbar durchgezogene Kurve dichtliegender Messpunkte) mit einer Rate von 1 MPa/min und Dekompression (große nicht ausgefüllte Kreise, jeder zehnte Datenpunkt ist aufgetragen) mit einer Dekompressionsrate von 2 MPa/min. Bei kleinen Drücken können die Dipole dem Wechselfeld folgen, bei höheren Drücken kommt die Reorientierung dem äußeren Feld nicht mehr nach,  $\epsilon'$  wird klein. Das Maximum in  $\epsilon''$  charakterisiert den dynamischen Glasübergang bei 16 kHz.

Der Punkt in der Druck-Temperatur-Ebene, an dem das Relaxationsmaximum im Imaginärteil auftaucht, definiert den dynamischen Glasübergang, in unserem Fall den 16 kHz-Glasübergang. Wiederholt man das Experiment bei verschiedenen Temperaturen, ergibt sich das in Abbildung 4.6 dargestellte Verhalten.



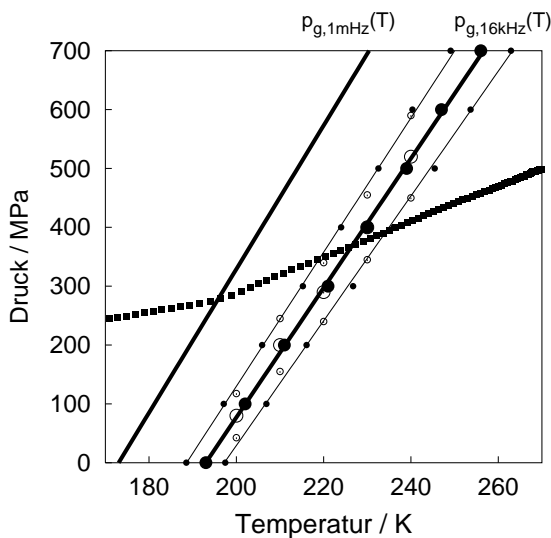
**Abb. 4.6:** Imaginärteil  $\epsilon''$  der dielektrischen Funktion von meta-Fluoranilin isochron-isotherm bei 16 kHz und den angegebenen Temperaturen als Funktion des Drucks. Je niedriger die Temperatur desto kleiner ist der Druck, bei dem die  $\alpha$ -Relaxation auftritt. Eine Sekundärrelaxation ist in dieser Messung nicht sichtbar, wohl aber eine asymmetrische Verbreiterung des Relaxationspeaks zu hohen Drücken hin. Der Anstieg links vom  $\alpha$ -Maximum ist durch Gleichstromleitfähigkeit verursacht.

Je höher der Druck und je niedriger die Temperatur, desto tiefer befindet man sich im Glaszustand. Als Funktion des Druckes sieht man ausser einer Asymmetrie der Kurven keine ausgeprägte Sekundärrelaxation bei hohen Drücken. Isobar-isochrone Messungen, wieder bei 16 kHz sind in Abbildung 4.7 dargestellt.



**Abb. 4.7:** Imaginärteil  $\varepsilon''$  der dielektrischen Funktion von meta-Fluoranilin isochron-isobar bei 16 kHz und den angegebenen Drücken als Funktion der Temperatur. Während eine ausgeprägte Sekundärrelaxation über der Temperatur nicht auftritt, zeigen die Kurven eine Verbreiterung zu tiefen Temperaturen hin. Die Lage der Maxima definiert den dynamischen Glasübergang bei 16 kHz (siehe auch Abb. 4.8). Der Anstieg zu hohen Temperaturen rechts vom Maximum wird durch Gleichstromleitfähigkeit verursacht.

Aus der Lage der Relaxationsmaxima bestimmt man auch hier den dynamischen Glasübergang bei 16 kHz. Das Resultat mit den zugehörigen Halbwertsbreiten ist in Abbildung 4.8 eingetragen und mit  $p_{g,16\text{ kHz}}(T)$  gekennzeichnet. Zusätzlich findet man dort eine der direkt gemessenen Isochoren (Isochore (4) aus Abbildung 4.4). Der kalorische Glasübergang stimmt gut mit dem dynamischen Glasübergang bei einer Relaxationsfrequenz von etwa 1 mHz überein.



**Abb. 4.8:** Aufgetragen ist die Lage der Relaxationsmaxima der  $\alpha$ -Relaxation von meta-Fluoranilin isochron bei 16 kHz als Funktion der Temperatur (offene und ausgefüllte große Kreise). Dies legt den dynamischen 16 kHz-Glasübergang fest ( $p_{g,16\text{ kHz}}(T)$ ). Ausgefüllte Kreise sind isobare, nicht ausgefüllte isotherme Messungen. Kleine Kreise zeigen die Halbwertsbreite der  $\alpha$ -Relaxation. Zu hohen Temperaturen/Drücken hin werden die Halbwertsbreiten größer. Die 1 mHz-Glasübergangslinie ( $p_{g,1\text{ mHz}}(T)$ ) und Isochore (4) aus Abbildung 4.4 (ausgefüllte Quadrate) sind zusätzlich eingezeichnet. Dies beschreibt einen möglichen isochoren Weg in den Glaszustand.

Eine lineare Anpassung liefert für die 16 kHz-Glasübergangstemperatur als Funktion des Druckes folgenden Ausdruck:

$$T_{g,16\text{ kHz}}(p) = (193.0 \pm 0.5) \text{ K} + (9.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ K/MPa} \cdot p \quad . \quad (4.7)$$

Um konsistent mit der Darstellung in Abbildung 4.8 zu bleiben, kann man natürlich genauso den Glasübergangsdruck als Funktion der Temperatur angeben:

$$p_{g,16\text{ kHz}}(T) = (-2140 \pm 40) \text{ MPa} + (11.1 \pm 0.1) \text{ MPa/K} \cdot T \quad . \quad (4.8)$$

Für die 1 mHz-Glasübergangstemperatur hat man

$$T_{g,1\text{ mHz}}(p) = (173 \pm 1) \text{ K} + (8.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-2} \text{ K/MPa} \cdot p \quad , \quad (4.9)$$

was für den Glasübergangsdruck bedeutet

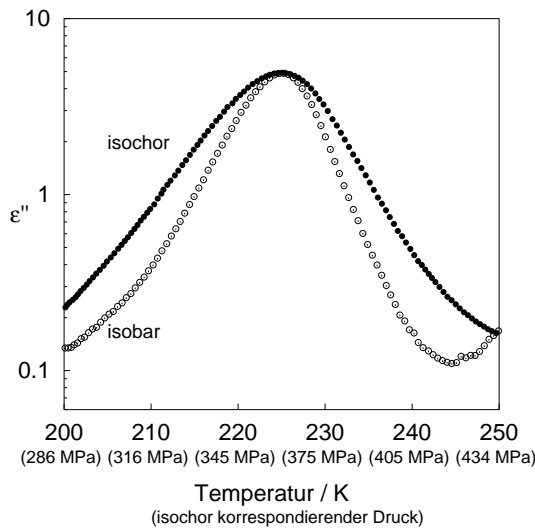
$$p_{g,1\text{ mHz}}(T) = (-2110 \pm 70) \text{ MPa} + (12.2 \pm 0.3) \text{ MPa/K} \cdot T \quad . \quad (4.10)$$

Eine empirische Skalierungsformel nach [36] besagt

$$\frac{dT_{g,f1}}{dp} = \frac{T_{g,f1}}{T_{g,f2}} \frac{dT_{g,f2}}{dp} \quad , \quad (4.11)$$

wobei  $T_{g,f}$  die jeweilige dynamische Glasübergangstemperatur bei der Frequenz  $f$  ist. Die Übereinstimmung ist überzeugend:  $(173 \text{ K}/193 \text{ K}) \cdot 9.0 \cdot 10^{-2} \text{ K/MPa} = 8.1 \cdot 10^{-2} \text{ K/MPa}$  ist zu vergleichen mit  $8.2 \cdot 10^{-2} \text{ K/MPa}$ .

Je nachdem wie der Bereich des dynamischen Glasübergangs durchschritten wird, ergeben sich verschiedene Kurvenformen für die isochron gemessene  $\alpha$ -Relaxation. Isochor gemessen scheint die  $\alpha$ -Relaxation breiter als beispielsweise isobar (Abbildung 4.9). Der „kürzeste“ Weg in der  $p$ - $T$ -Ebene durch den Glasübergangsbereich verläuft senkrecht zur Glasübergangslinie (Abbildung 4.4).



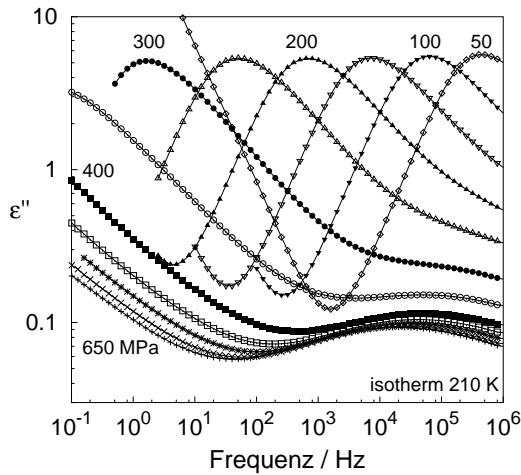
**Abb. 4.9:** Imaginärteil  $\varepsilon''$  der dielektrischen Funktion von meta-Fluoranilin isochron-isobar (360 MPa) als Funktion der Temperatur und isochron-isochor ( $V/V_0 = 0.87$ ) bei 16 kHz bei Variation von  $p$  und  $T$ . Wie aus Abbildung 4.8 zu erwarten findet man bei isochron-isochor gemessenen  $\alpha$ -Relaxationskurven verglichen mit isochron-isobar gemessenen mit dem gleichen dynamischen Glasübergangspunkt eine breitere Kurvenform.

### 4.1.3 Frequenzabhängige dielektrische Messungen, Rohdaten

In Abbildung 4.10 ist ein typisches dielektrisches Spektrum von meta-Fluoranilin dargestellt. Die Messung wird auf dem unkonventionellen Weg der isothermen Kompression durchgeführt. Da die Relaxationsfrequenz bei hohen Drücken unter 1 mHz geschoben wird, entspricht der hier beobachtete rein druckinduzierte Glasübergang dem kalorischen Glasübergang.

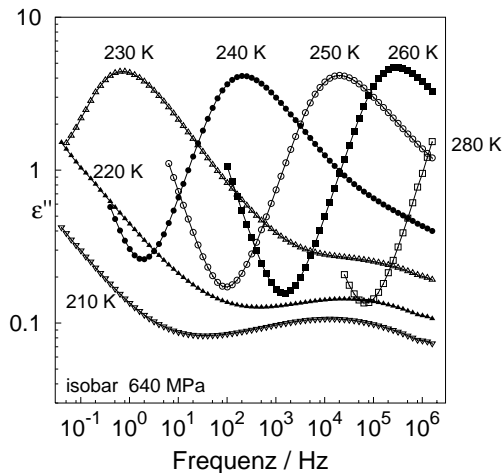
Bei hohen Drücken sieht man einen zweiten Prozess im kHz-Bereich. Dies ist eine  $\beta$ - oder Sekundärrelaxation. Für Sekundärrelaxationen ist neben ihrer schwachen Ausprägung die ausserordentliche spektrale Breite typisch.

Der Anstieg mit einer Steigung von -1 in doppellogarithmischer Auftragung zu kleinen Frequenzen links vom  $\alpha$ -Relaxationsmaximum hat seine Ursache in der Gleichstromleitfähigkeit. Die damit verknüpften Ohmschen Widerstände liegen typischerweise in der Größenordnung von einigen M $\Omega$  bis T $\Omega$ . Dieser Leitfähigkeitsanteil wird nicht weiter analysiert.



**Abb. 4.10:** Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils der dielektrischen Funktion von meta-Fluoranilin isotherm bei 210 K. Kompression verlangsamt den dominierenden  $\alpha$ -Prozess. Bei Drücken größer 350 MPa tritt im kHz-Bereich eine Sekundärrelaxation auf. Der Anstieg links vom Hauptmaximum wird durch Gleichstromleitfähigkeit verursacht (z.B. 50 MPa-Kurve). Die durchgezogenen Linien sind Splines.

Abbildung 4.11 zeigt Messungen, die im Gegensatz zu Abbildung 4.10, auf isobarem Weg durchgeführt werden.

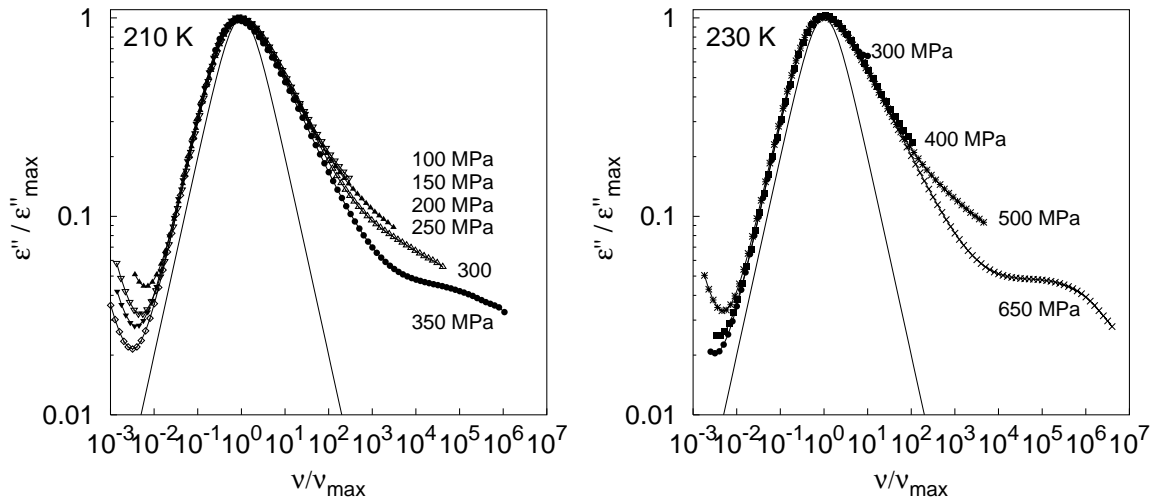


**Abb. 4.11:** Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils der dielektrischen Funktion von meta-Fluoranilin isobar bei 640 MPa. Abkühlen verlangsamt den dominierenden  $\alpha$ -Prozess. Bei Temperaturen kleiner als 230 K tritt im kHz-Bereich eine Sekundärrelaxation auf.

Die Glasbildung wird hier auf dem konventionellen Weg durch Kühlen erreicht, wenngleich unter erhöhtem Druck (640 MPa). Die  $\beta$ -Relaxation wird ab Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur deutlich sichtbar. Die von ihr bewirkte Flanke auf der Hochfrequenzseite der  $\alpha$ -Relaxation tritt schon bei höheren Temperaturen auf.

#### 4.1.4 Kurvenform der $\alpha$ -Relaxation und Superpositionsprinzipien

Gibt es eine Druck-Temperatur-Zeit-Superposition? Die Antwort geben die nächsten beiden Abbildungen (Abbildung 4.12, linkes und rechtes Teilbild). Man trägt den auf das Maximum normierten Imaginärteil der dielektrischen Funktion gegen die auf die Frequenz des Maximums normierte Frequenz doppellogarithmisch auf. Zur Orientierung ist der Debye-Relaxator (siehe auch Abbildung 3.8) eingezeichnet.



**Abb. 4.12:** Skalierungseigenschaften der  $\alpha$ -Relaxation von meta-Fluoranilin bei 210 K (links) und 230 K (rechts). Aufgetragen ist der auf das Maximum normierte Imaginärteil der dielektrischen Funktion gegenüber der auf die Frequenz des Maximums normierten Frequenz. Druckerhöhung beeinflusst die Niederfrequenzflanke nicht. Die Hochfrequenzflanke wird steiler und somit die Kurve schmaler. Dies deutet auf eine bessere Separation von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Relaxation unter Druck hin. Zusätzlich ist der Kurvenverlauf für den Debye-Relaxator eingezeichnet (durchgezogene Linie ohne Symbole).

Die Antwort auf obige Frage lautet somit: Ja, es gibt für die  $\alpha$ -Relaxation eine Druck-Temperatur-Zeit-Superposition. Auf der Niederfrequenzflanke ist diese nahezu perfekt, auf der Hochfrequenzflanke durch die  $\beta$ -Relaxation etwas gestört. Offenbar skaliert die  $\beta$ -Relaxation anders als die  $\alpha$ -Relaxation. A priori gibt es keinen Grund, weshalb das nicht so sein sollte. Eine genauere Analyse erlaubt interessante Einblicke.

Für das weitere Vorgehen ist es sinnvoll, die üblichen Fitfunktionen für die  $\alpha$ -Relaxation anzugeben. Eine allgemeine Formulierung ist die Havriliak-Negami-Funktion, die eine sehr gute Approximation des Kurvenverlaufs der  $\alpha$ -Relaxation bietet, da

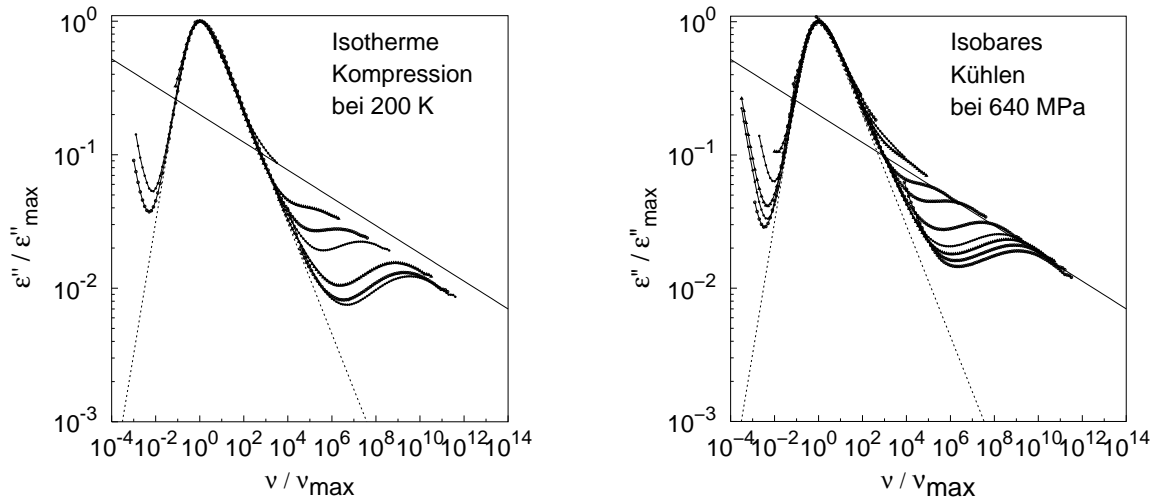
sie sowohl asymmetrische als auch spektral verbreiterte Kurvenformen beschreiben kann. Die Havriliak-Negami-Funktion ist gegeben durch

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{(1 + (i\omega\tau_{\text{HN}})^{\beta})^{\gamma}} \quad (4.12)$$

mit  $0 < \beta \leq 1$  und  $0 < \gamma\beta \leq 1$ .  $\tau_{\text{HN}}$  ist die Havriliak-Negami-Relaxationszeit. Im Fall von  $\beta = 1$  heisst die Funktion Cole-Davidson-Funktion, im Fall  $\gamma = 1$  Cole-Cole-Funktion. Der Spezialfall  $\gamma = \beta = 1$  ist der bekannte Debye-Relaxator (Gl. 3.9). Der normierte Imaginärteil der Havriliak-Negami-Funktion berechnet sich zu

$$\begin{aligned} \varepsilon''(\omega)/\varepsilon''_{\text{max}} = & \left(1 + 2(\omega\tau_{\text{HN}})^{\beta} \cos(\beta\pi/2) + (\omega\tau_{\text{HN}})^{2\beta}\right)^{-\gamma/2} \cdot \\ & \cdot \sin\left(\gamma \arctan\left(\frac{\sin(\beta\pi/2)}{(\omega\tau_{\text{HN}})^{-\beta} + \cos(\beta\pi/2)}\right)\right) \end{aligned} \quad (4.13)$$

und wird im folgenden zur Anpassung herangezogen.

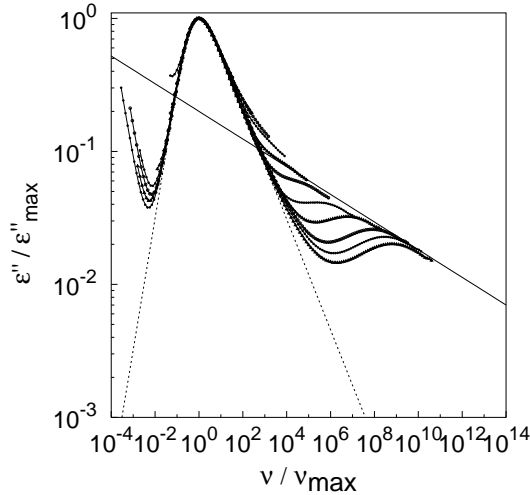


**Abb. 4.13:** Skalierungseigenschaften von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Relaxation bei isothermer Kompression (0.1 bis 650 MPa) (linkes Bild) bzw. isobarem Kühlen (280 bis 200 K) (rechtes Bild). Die untersten Kurven entsprechen dem höchsten Druck (links) bzw. der tiefsten Temperatur (rechts). Für beide Bilder: Die eingezeichnete Anpassung für die  $\alpha$ -Relaxation (strichliert) ist eine Havriliak-Negami-Funktion ( $\beta = 0.99$ ,  $\gamma = 0.42$ ), die gerade durchgezogene Linie ein Potenzgesetz  $\nu^{-0.1}$ . Unterschiede treten in der Art der Ausprägung des Minimums zwischen den beiden Relaxationen auf. Es scheint eine universelle Einhüllende zu geben.

In den Abbildungen 4.13 (links: isotherm, rechts: isobar) und 4.14 (isochor) wurde dieselbe Skalierung wie in Abbildung 4.12 durchgeführt, jedoch mit Hauptaugenmerk auf die  $\beta$ -Relaxation. Man beobachtet für alle thermodynamischen Wege in Approximation eine universelle Einhüllende: Der  $\alpha$ -Prozess wird durch eine Havriliak-Negami-Funktion beschrieben, die Hochfrequenzflanke der  $\beta$ -Relaxation durch ein Potenzgesetz  $\nu^{-0.1}$ . Somit stellt man fest, dass die  $\alpha$ -Relaxation und



die Hochfrequenzflanke der  $\beta$ -Relaxation in derselben Weise skalieren, nicht jedoch die  $\beta$ -Relaxation selbst. Die Unterschiede liegen in der Ausprägung des Tals zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Relaxation. Der zusätzliche Beitrag auf der Hochfrequenzflanke der  $\alpha$ -Relaxation (excess wing) ist bei isothermer Kompression praktisch nicht vorhanden (linkes Bild in Abbildung 4.13), wohingegen bei isobarer Kühlung derselbe deutlich erscheint.



**Abb. 4.14:** Skalierungseigenschaften von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Relaxation bei isochorem Weg bei einem relativen Volumen von 0.85, beginnend bei 250 K, 640 MPa (oberste Kurve), endend bei 200 K, 480 MPa (unterste Kurve mit  $\beta$ -Relaxation). Eingezeichnet sind wieder dieselben Funktionen (Havriliak-Negami und Potenzfunktion) mit denselben Parametern wie in Abb. 4.13

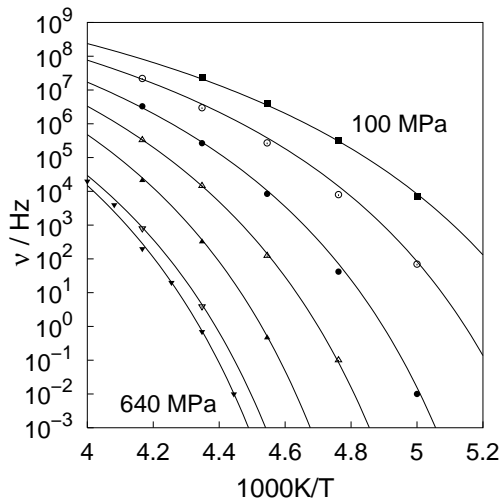
Welche Schlüsse kann man aus diesen Beobachtungen ziehen? Erklärungsmöglichkeiten und Spekulationen existieren. Einige davon seien hier erwähnt. Möglichkeit (1): Die Skalierung funktioniert nur zufällig und ist ein Spezialfall für diese Substanz und damit wenig interessant. Möglichkeit (2): Es gibt keine Sekundärrelaxation in meta-Fluoranilin. Stattdessen existiert eine Verteilung von Relaxationszeiten derart, dass  $\varepsilon''$  einem Potenzgesetz gehorcht. Infolge der Bildung von Clustern beim Glasübergang sterben Relaxatoren mit gewissen relativen Relaxationszeiten aus. „Relativ“ soll heißen relativ zur  $\alpha$ -Relaxation. Dieses Aussterben äußert sich als Tal und täuscht eine  $\beta$ -Relaxation vor. Je nach thermodynamischen Weg ins Glas sind die Cluster verschieden groß und damit die Lücke verschiedenartig ausgebildet. Möglichkeit (3): Bezug nehmend auf die Arbeiten von Buchenau [84] zum Artefakt  $\alpha$ -Relaxation: In Kombination mit (2) hieße das, es gäbe weder  $\alpha$ - noch  $\beta$ -Relaxation. Die  $\alpha$ -Relaxation wäre ein Artefakt infolge einer Singularität, die  $\beta$ -Relaxation nach Möglichkeit (2) eine Täuschung aufgrund im Frequenzspektrum fehlender Zustände. Es ist festzustellen, dass dieselbe Art der Skalierung, allerdings mit nur der Temperatur als Kurvenparameter, also die Auftragung von  $\varepsilon''/\varepsilon''_{\max}$  über  $\log(\nu/\nu_{\max})$ , im Fall von Toluol qualitative dasselbe Verhalten zeigt. Auch hier fallen die  $\alpha$ -Relaxationskurven und die Hochfrequenzflanke der  $\beta$ -Relaxation auf eine Masterkurve [85].

Was ist der excess wing [72, 74]? Diese Erscheinung findet man offenbar, wenn das Glas isobar hergestellt wurde: Auf der Hochfrequenzseite der  $\alpha$ -Relaxation gibt es zusätzliche Beiträge, die eine spektrale Verbreiterung bewirken. Der rein isotherme Glasübergang zeigt keinen excess wing. Darüberhinaus skaliert der excess wing mit der  $\alpha$ -Relaxation.



#### 4.1.5 Druck- und Temperaturabhängigkeit der $\alpha$ -Relaxation

Im folgenden werden wieder beide Relaxationen als echt angesehen und als eigenständige Prozesse näher untersucht. Extrahiert man aus Messungen, wie sie exemplarisch in den Abbildungen 4.10 und 4.11 dargestellt sind, die Lage der Maxima der  $\alpha$ -Relaxation auf, so erhält man Abbildung 4.15 im isobaren, bzw. Abbildung 4.16 im isothermen Fall.



**Abb. 4.15:** Frequenz des Maximums der  $\alpha$ -Relaxation in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur isobar bei Drücken von 100, 200, ..., 600 und 640 MPa. Die Vogel-Fulcher-Tammann-Anpassung (durchgezogene Linien) beschreibt das Verhalten gut (Fitparameter zu Gl. 4.14 in Tab. 4.3).

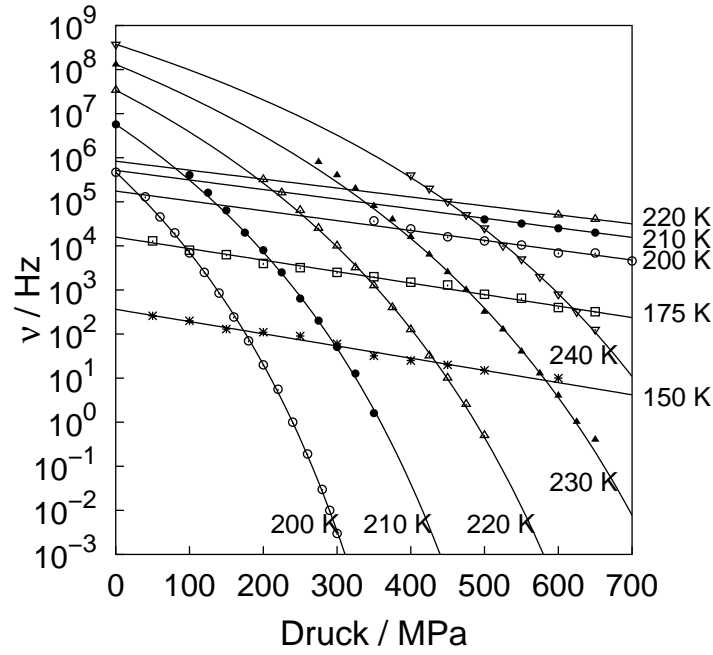
Wir geben die Fitparameter zur VFT-Anpassung der isobaren Daten in Tabelle 4.3 an. Es ist festzustellen, dass der Vorfaktor  $\nu_0$  im wesentlichen nicht druckabhängig ist. Das bedeutet, dass die Relaxation bei unendlich hoher Temperatur nach dieser Extrapolation keine Druckabhängigkeit zeigt.

$p/\text{MPa}$	$\nu_0/\text{Hz}$	$D$	$T_0/\text{K}$	$T_g/\text{K}$	$m$
100	$1.6 \cdot 10^{12}$	5.2	157	181.1	111
200	$1.5 \cdot 10^{12}$	5.3	165	189.2	113
300	$3 \cdot 10^{12}$	5.6	171	197.3	118
400	$6 \cdot 10^{12}$	5.9	177	205.4	116
500	$7 \cdot 10^{12}$	6.0	183	213.5	109
600	$2 \cdot 10^{12}$	6.0	189	221.6	103
640	$6 \cdot 10^{12}$	6.1	191	223.8	105

**Tab. 4.3:** Fitparameter der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung für meta-Fluoranilin. Zusätzlich ist die Glasübergangstemperatur  $T_g$  (Abb. 4.17) und die Fragilität  $m$  (Abb. 4.18) eingetragen.

Der thermodynamische Weg besteht in Abbildung 4.16 aus isobarem Kühlen bei 650 MPa (in einem Fall (200 K) bei 700 MPa) und anschließender Dekompression bei den angegebenen Temperaturen.

Diese Abbildung ähnelt stark der konventionellen Auftragung der logarithmischen Relaxationsfrequenz über der reziproken Temperatur. Die Frequenz des Maximums



**Abb. 4.16:** Lage der Relaxationsmaxima von meta-Fluoranilin als Funktion des Drucks. Die gekrümmten Kurven bei 200 K, 210 K, 220 K, 230 K und 240 K zeigen die Lage der Maxima der  $\alpha$ -Relaxation und gehorchen einer druckanalogen VFT-Abhängigkeit, die geraden Linien die Lage der  $\beta$ -Relaxation. Die Fitparameter zur druckanalogen VFT-Gleichung (Gl. 4.17) sind in Tab. 4.4 aufgelistet.

der  $\alpha$ -Relaxation in Abhängigkeit der Temperatur gehorcht in guter Näherung einer Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (VFT-Gleichung)

$$\nu_{\alpha}(T) = \nu_0 \exp \left( \frac{DT_0}{T_0 - T} \right) \quad , \quad (4.14)$$

wo  $D$ ,  $\nu_0$  und  $T_0$  Fitparameter sind.  $T_0$  heisst Vogel-Fulcher-Tammann-Temperatur. Die Aktivierungsenergiefunktion ergibt sich zu

$$E_{\alpha}^{\#} = -k_B \left. \frac{d \ln \nu_{\alpha}}{d(1/T)} \right|_p \quad , \quad (4.15)$$

was für den Fall der Vogel-Fulcher-Tammann-Abhängigkeit der Relaxationsfrequenz bedeutet:

$$E_{\alpha}^{\#} = k_B \frac{DT_0}{(1 - T_0/T)^2} \quad (4.16)$$

Ersetzt man nun die Temperatur durch einen reziproken Druck, erhält man das Druckanalogon zur VFT-Gleichung (pVFT-Gleichung) [9]:

$$\nu_{\alpha}(p) = \tilde{\nu}_0 \exp \left( \frac{\tilde{D}p}{p - p_0} \right) \quad , \quad (4.17)$$

wo  $\tilde{D}$ ,  $\nu_0$  und  $p_0$  Fitparameter sind. Diese wurde an die Daten der  $\alpha$ -Relaxation angepasst (Abbildung 4.16). Die Fitparameter sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Eine weitere Charakterisierung ist die Angabe der Steigung dieser Kurven beim Glasübergang, definiert bei  $\nu_\alpha = 1$  mHz, als Aktivierungsvolumen  $V_\alpha^\#$  entsprechend nachfolgender Gleichung

$$V_\alpha^\# = k_B T \left( -\frac{d \ln \nu_\alpha}{dp} \right) \Big|_T . \quad (4.18)$$

Im Falle der pVFT-Gleichung (Gl. 4.17) heisst das

$$V_\alpha^\# = k_B T \frac{\tilde{D} p_0}{(p_g - p_0)^2} . \quad (4.19)$$

Dieses Volumen findet man ebenso in Tabelle 4.4.

$T/\text{K}$	$\tilde{\nu}_0/\text{Hz}$	$\tilde{D}$	$p_0/\text{MPa}$	$p_g/\text{MPa}$	$V_\alpha^\#/\text{\AA}^3$
200	$4.7 \cdot 10^5$	25.5	710	330	346
210	$5.6 \cdot 10^6$	23.0	890	452	309
220	$3.4 \cdot 10^7$	22.0	1110	574	260
230	$1.3 \cdot 10^8$	21.0	1320	696	226
240	$3.7 \cdot 10^8$	18.0	1410	818	240

**Tab. 4.4:** Fitparameter der Vogel-Fulcher-Tammann-analogen Funktion für meta-Fluoranilin und Aktivierungsvolumina am Glasübergang bei  $\nu_\alpha = 1$  mHz.

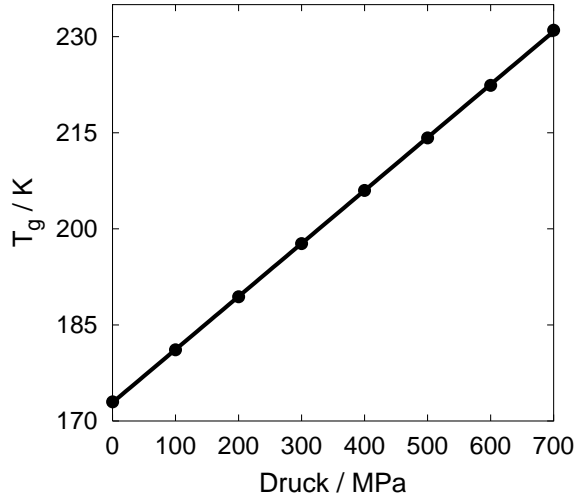
Große Aktivierungsvolumina bedeuten eine große Druckempfindlichkeit der Relaxation. Zu bemerken ist, dass  $\tilde{\nu}_0$  lediglich ein Fitparameter ist und nicht als Versuchsfrequenz eines mikroskopischen Prozesses verstanden werden sollte.

#### 4.1.6 Druckabhängigkeit der Glasübergangstemperatur

Extrapolation der Relaxationsfrequenzen der  $\alpha$ -Relaxation aus Abbildung 4.16 zu  $\nu = 1$  mHz ergibt den Glasübergangsdruck  $p_{g,1 \text{ mHz}}$ . Umgekehrt kann man natürlich auch eine Glasübergangstemperatur als Funktion des Drucks angeben, was der Sprechgewohnheit näher kommt. Das Ergebnis findet man in Abbildung 4.17. Es gilt für die Glasübergangstemperatur:

$$T_g(p) = (173 \pm 1) \text{ K} + (8.2 \pm 0.2) \text{ K}/100 \text{ MPa} \cdot p \quad (4.20)$$

Die Glasübergangstemperatur steigt mit zunehmendem Druck in sehr guter Näherung linear an. Wie das Verhalten bei noch höheren Drücken aussieht bleibt Spekulation. Der Absolutwert der Druckabhängigkeit liegt in einem für organische Glasbildner typischen Bereich und stimmt mit dem aus kalorischen Messungen ermittelten Wert von  $8.3 \cdot 10^{-2} \text{ K/MPa}$  [11] in sehr guter Weise überein.



**Abb. 4.17:** Glasübergangstemperatur  $T_g$  von meta-Fluoranilin als Funktion des Drucks.  $T_g$  ist definiert als diejenige Temperatur, wo die Relaxationsfrequenz der  $\alpha$ -Relaxation 1 mHz beträgt.  $T_g$  steigt mit zunehmenden Druck in guter Näherung linear an (Gl. 4.20).

#### 4.1.7 Fragilität

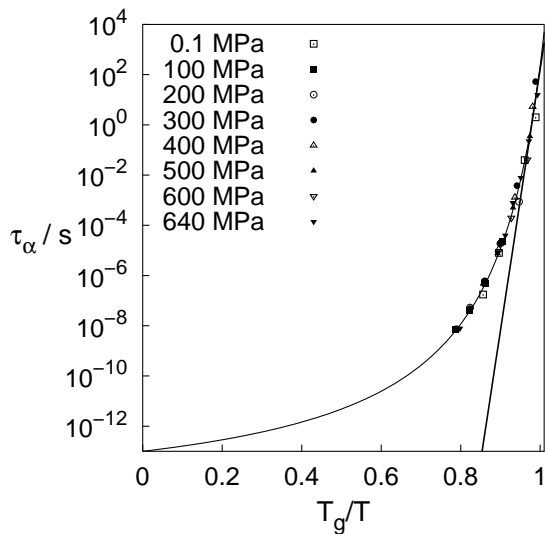
Trägt man den Logarithmus der Relaxationszeiten der  $\alpha$ -Relaxation über  $T_g/T$ , so erhält man den sogenannten Angell-Plot (Abbildung 4.18). Die Steigung bei  $T_g/T = 1$  wird als Fragilität oder steepness index  $m$  bezeichnet.

$$m = \left. \frac{d \log \tau_\alpha}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g}, \quad (4.21)$$

wo  $\log$  der dekadische Logarithmus ist. Die Relaxationszeit wurde in diesem Fall modellfrei aus der Relaxationsfrequenz nach  $\tau = 1/(2\pi\nu)$  berechnet. Eine multiplikative Verschiebung der Relaxationszeit ändert die Fragilität nicht. Im VFT-Fall ergibt sich  $m$  zu

$$m = \frac{1}{\ln 10} \frac{DT_0 T_g}{(T_g - T_0)^2} \quad (4.22)$$

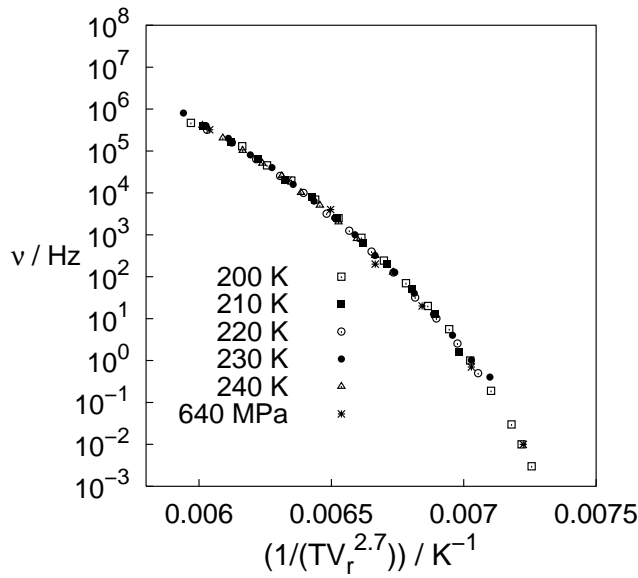
mit den VFT-Parametern (Gl. 4.14, Tab. 4.3)  $D$  und  $T_0$ .  $T_g$  ist wieder diejenige Temperatur, bei der die Relaxationsfrequenz 1 mHz beträgt. Man erhält  $m = 110 \pm 5$  unabhängig vom Druck.



**Abb. 4.18:** Angell-Plot von meta-Fluoranilin. Modellfreie Relaxationszeit  $\tau_\alpha = 1/(2\pi\nu_\alpha)$  als Funktion der reziproken  $T_g$  normierten Temperatur. Die Steigung bei  $T_g/T = 1$  (=Fragilität) ändert sich unter Druck nicht.

### 4.1.8 Dichte-Temperatur-Skalierung

Die treibende Größe für den Glasübergang ist eine geeignete Kombination aus Dichte und Temperatur. Trägt man über dieser Kombination die Relaxationsfrequenzen der  $\alpha$ -Relaxation auf, so sollten alle Messdaten auf derselben Kurve liegen, gleichgültig wie der genaue Weg in der Druck-Temperatur-Ebene aussieht. Statt der Dichte kann man natürlich auch relative Volumina nutzen, was aus Gründen der Quervergleichbarkeit zwischen verschiedenen Substanzen getan wird. Theoretische Überlegungen [86] sagen für ein System, bei dem der abstoßende Anteil des Wechselwirkungspotential von der Form  $V(r) = \epsilon(\sigma/r)^n$  ist, für ein reales dreidimensionales System als Skalierungsvariable  $1/(TV_r^{n/3})$  voraus. Für ein Van-der-Waals-System mit  $n = 12$  heisst das  $1/(TV_r^4)$ .  $V_r$  steht für ein relatives Volumen, in unserem Fall  $V_r(T, p) = V(T, p)/V(280 \text{ K}, 0.1 \text{ MPa})$ .



**Abb. 4.19:** Relaxationsfrequenz der  $\alpha$ -Relaxation von meta-Fluoranilin über der volumengewichteten reziproken Temperatur.  $V_r = V/V_0$  ist das relative Volumen.  $V_0$  bezieht sich wieder auf 280 K, 0.1 MPa. Die Messpunkte aus allen Druck-Temperatur-Kombinationen liegen auf derselben Kurve. Der Skalierungsparameter ist der materialabhängige Volumenexponent (hier 2.7).

Abbildung 4.19 zeigt diese Art der Skalierung: Wir tragen die  $\alpha$ -Relaxationszeit über  $1/(TV_r^w)$  auf. Allerdings ist der Volumenexponent  $w_{\text{meta-Fluoranilin}} = 2.7 \pm 0.2$  kleiner als der für ein reines Van-der-Waals-System. Glaubt man dem Modell, so erscheinen die Potentiale in meta-Fluoraranilin weicher als im Van-der-Waals-System. Es ist festzustellen, dass diese Art der Skalierung über 9 Dekaden in der Systemrelaxationsfrequenz in sehr guter Näherung perfekt arbeitet. Der Quervergleich mit den anderen untersuchten Systemem findet man in Abschnitt 4.5.4.

#### 4.1.9 Druckabhängigkeit der $\beta$ -Relaxation

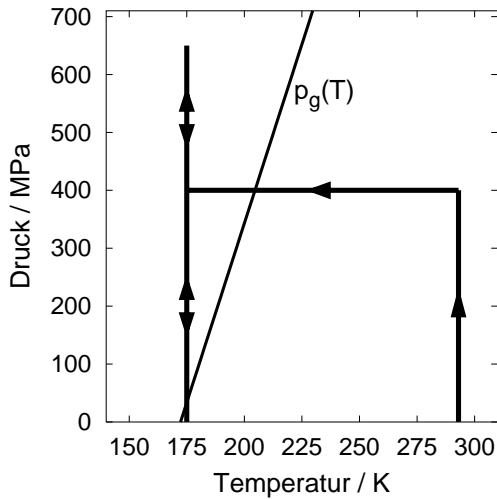
Nun betrachtet man das Verhalten der  $\beta$ -Relaxation unter Druck. Die logarithmische Frequenz der Maxima der  $\beta$ -Relaxation über dem Druck aufgetragen haben einen linearen Verlauf (Abbildung 4.16). Das legt nahe, das gewohnte Arrhenius-Verhalten

$$\nu_{\beta}(T) = \nu_{\beta 0} \exp \left( -\frac{E^{\#}}{k_{\text{B}}T} \right) \quad (4.23)$$

umzuschreiben zu

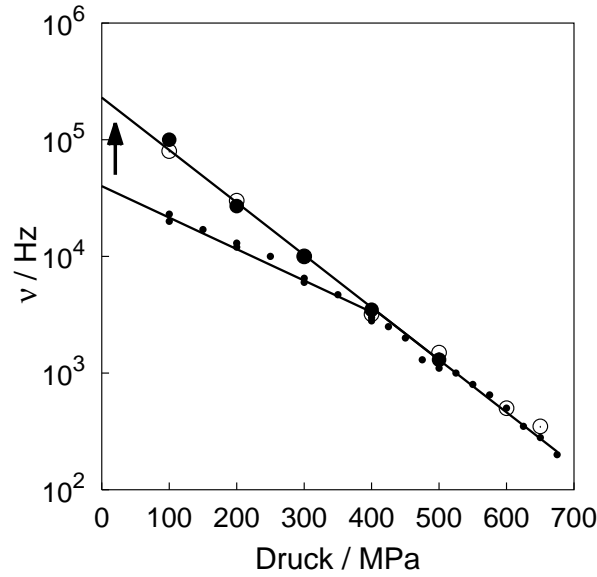
$$\nu_{\beta}(p) = \nu_{\beta 0}(T) \exp \left( -\frac{pV^{\#}}{k_{\text{B}}T} \right) \quad (4.24)$$

mit einem Aktivierungsvolumen  $V^{\#}$ . Vergleicht man die aus Abbildung 4.16 extrapolierten Frequenzen der  $\beta$ -Relaxation bei Atmosphärendruck mit Literaturwerten [72, 85], die bei Messungen unter Atmosphärendruck ermittelt wurden, so stellt man fest, dass die Frequenzen aus Abbildung 4.16 etwa eine Größenordnung zu klein sind. Diese Unstimmigkeit lenkt die Untersuchungen in Richtung Wegabhängigkeit und Präparation des Glases. Ein typischer thermodynamischer Weg ist in Abbildung 4.20 skizziert. Exemplarisch betrachte man die Situation, die bei isobarem Kühlen bis 175 K unter 400 MPa entsteht.



**Abb. 4.20:** Thermodynamischer Weg zu den Messungen aus Abbildung 4.21. Auf die isotherme Kompression bei Zimmertemperatur folgt Kühlen bei 400 MPa bis 175 K mit anschließender Kompression/Dekompression. Zusätzlich ist die Glasübergangslinie eingezeichnet. Die Alterung nach der Dekompression wird bei 175 K und Atmosphärendruck und somit am Glasübergang durchgeführt.

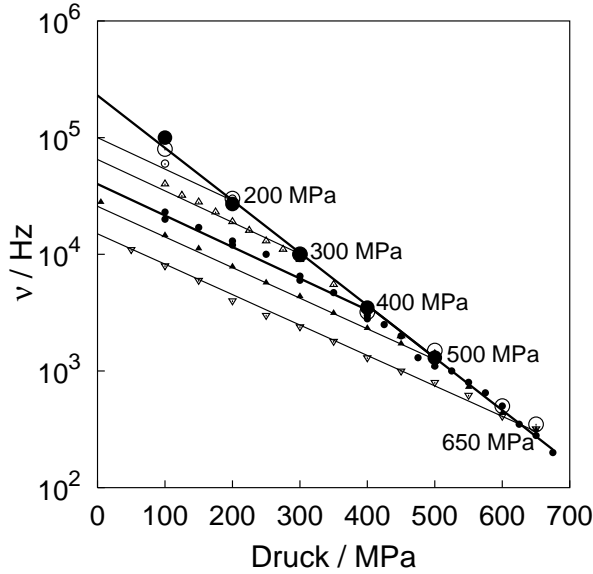
Von diesem Punkt (400 MPa, 175 K) beginnend kann man komprimieren oder dekomprimieren. Dekompression liefert den flachen Verlauf mit einem Aktivierungsvolumen von  $(14 \pm 1) \text{ \AA}^3$  in Abbildung 4.21.



**Abb. 4.21:** Frequenz des Maximums der  $\beta$ -Relaxation nach Kompressions-Dekompressionszyklen an meta-Fluoranilin isotherm bei 175 K. Kühlen bis 175 K unter 400 MPa liefert den großen ausgefüllten Kreis bei 400 MPa. Dekompression ergibt den flachen im log-Plot geraden Verlauf nach links (kleine ausgefüllte Kreise). Kompression von 400 MPa startend ergibt den steileren Verlauf rechts von 400 MPa. Altert man die Probe am Glasübergang (d.h. etwa 175 K bei Atmosphärendruck) etwa 2 Stunden (in der Abbildung als Pfeil angedeutet) und komprimiert erneut, erhält man von Atmosphärendruck beginnend einen steilen Kurvenverlauf (große, nicht ausgefüllte Kreise). Erneute Dekompression/Kompression ändert am Verhalten nichts mehr, man beobachtet fortan nur noch das größere Aktivierungsvolumen und verlässt die steilere Gerade nicht mehr.

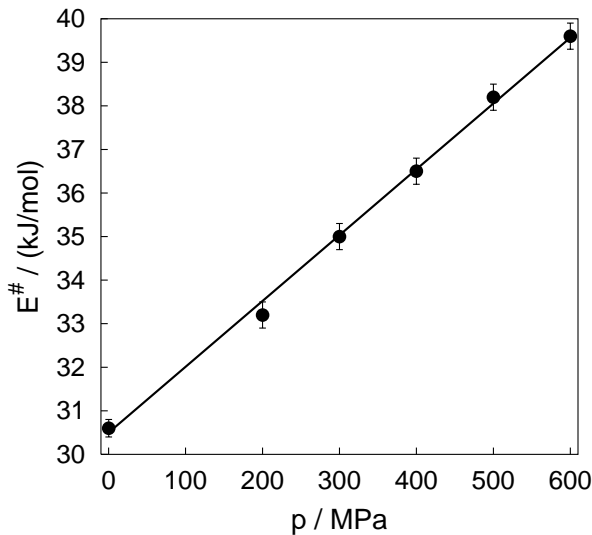
Beginnt man direkt nach dem Kühlen unter 400 MPa das System zu komprimieren, so zeigt die Relaxationsfrequenz der  $\beta$ -Relaxation erstaunlicherweise eine größere Druckempfindlichkeit als bei Dekompression. In Zahlen bedeutet das ein Aktivierungsvolumen von  $(25 \pm 1) \text{ \AA}^3$ . Extrapoliert man diese Kurve auf Nulldruck, so erhält man die in [72, 85] angegebene Frequenz (etwa 300 kHz) in guter Annäherung. Was passiert nun, wenn das System auf Atmosphärendruck dekomprimiert wird und dort eine gewisse Zeit sich selbst überlassen wird? Auf dem Rückweg von hohen Drücken durchfährt man wieder den Knick bei 400 MPa. Bei Atmosphärendruck wird die  $\beta$ -Relaxationszeit zeitabhängig und steigt bis zu einem Sättigungswert, der dem Literaturwert sehr nahe kommt, an. Bei 175 K befindet man sich knapp oberhalb vom Glasübergang  $(173 \pm 1) \text{ K}$ . Die Alterungszeit waren zwei Stunden. Danach war kein signifikanter Anstieg der Frequenz mehr festzustellen. Erneute Kompression liefert das größere Aktivierungsvolumen, man erhält die oberste Linie in Abbildung 4.21 und verlässt diese auch bei weiteren Dekompressions-Kompressions-Zyklen nicht mehr. Diese entspricht der Kompressionskurve, wenn initial unter Atmosphärendruck abgekühlt wird. Für andere Drücke beim Abkühlen gilt dasselbe (Abbildung 4.22). Eine Wiederholung des Experiments mit veränderter Kondensatorgeometrie – der Spalt zwischen Innenleiter und Kondensatormantel wurde von 0.2 mm auf 0.3 mm ver-

größert – reproduziert die Ergebnisse. Somit scheint es wenig wahrscheinlich, dass die beobachteten Effekte auf remanente mechanische Spannungen in der Probe infolge von Reibung an den Wänden des Messkondensators zurückzuführen sind.



**Abb. 4.22:** Frequenz des Maximums der  $\beta$ -Relaxation nach Kompressions-Dekompressionszyklen an meta-Fluoranilin isotherm bei 175 K. Die Messungen werden analog zu dem in Abbildung 4.21 angegebenen Vorgehen durchgeführt, jedoch mit verschiedenen Drücken beim Abkühlen.

Der  $\beta$ -Prozess in meta-Fluoranilin ist thermisch aktiviert [72, 85]. Bei Atmosphärendruck besitzt er eine Aktivierungsenergie von  $30.6 \text{ kJ/mol} = 0.32 \text{ eV}$ . Abbildung 4.23 zeigt die Druckabhängigkeit dieser Aktivierungsenergie. Die Steigung ist ein Aktivierungsvolumen. Man erhält eine Steigung von  $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{MPa})$ , was einem Aktivierungsvolumen von  $V^\# = (25 \pm 2) \text{ \AA}^3$  entspricht, welches wiederum mit dem direkt gemessenen Aktivierungsvolumen des gealterten oder komprimierten Glases hervorragend übereinstimmt.



**Abb. 4.23:** Druckabhängigkeit der Aktivierungsenergie der  $\beta$ -Relaxation von meta-Fluoranilin. Bei Atmosphärendruck beträgt die Aktivierungsenergie  $30.6 \text{ kJ/mol}$  und nimmt unter Druck in guter Näherung linear zu.

Die bei Atmosphärendruck bekannte  $24RT_g$ -Regel [72, 87] besagt, dass bei vielen Systemen die Aktivierungsenergie  $E^\#$  der  $\beta$ -Relaxation proportional zu  $T_g$  ist:

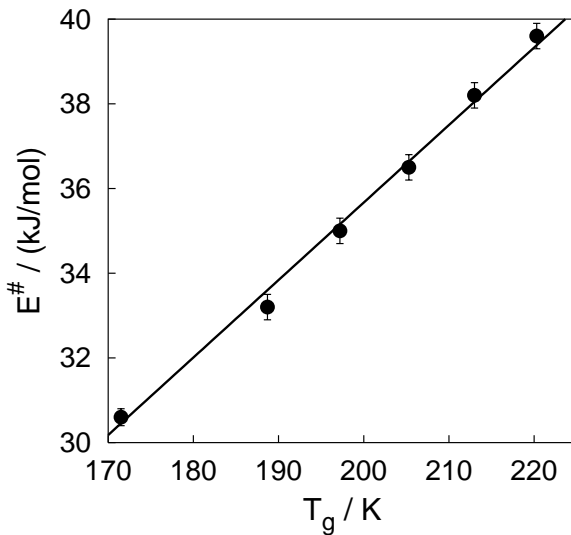
$$E^\# = 24RT_g \quad , \quad (4.25)$$



wo  $R$  die Gaskonstante bezeichnet. Der Faktor 24 ist dabei eher als Anhaltspunkt und nicht als harte Zahl zu sehen. Etliche Systeme weichen um mehrere 10% davon ab. Bemerkenswert ist jedoch, dass diese Beziehung unter Druck erhalten bleibt. Die Aktivierungsenergie der  $\beta$ -Relaxation zeigt dieselbe Druckabhängigkeit wie die aus der  $\alpha$ -Relaxation gewonnene Glasübergangstemperatur. Die Korrelation der Aktivierungsenergie mit der Glasübergangstemperatur ist in Abbildung 4.24 grafisch dargestellt. In unserem Fall ist die Proportionalitätskonstante  $21 \pm 2$  an Stelle von 24. Interessanterweise gilt nach Avramov [88] für die sogenannte effektive Aktivierungsenergie  $E_{\text{eff}}(p, T)$ , die bestimmt ist durch  $\nu = \nu_0 \exp(-E_{\text{eff}}/(RT))$  mit  $R$  der Gaskonstanten

$$E_{\text{eff}}(T_g) \approx 30RT_g \quad . \quad (4.26)$$

Diese effektive Aktivierungsenergie kann jedoch nicht diejenige sein, die direkt aus der Steigung bei der Glasübergangstemperatur in Abbildung 4.15 gewonnen werden kann (siehe auch Gl. 4.15 und 4.16), denn diese beträgt typischerweise das Zehnfache des aus Gleichung 4.26 erwarteten Wertes. Es ist problematisch,  $E_{\text{eff}}$  im Experiment eindeutig festzulegen. Bei starken Glasbildnern kann man die Steigung der Arrhenius-Geraden nutzen, bei fragilen ist nicht klar, ob man die Steigung bei  $T_g$  oder den Hochtemperaturlimes nehmen soll. Bei den hier untersuchten fragilen Substanzen versagt diese Regel in beiden Fällen. Bei Glycerin (Abschnitt 4.3) stimmt sie im Hochtemperaturlimes noch am besten. Nach Avramov ist die effektive Aktivierungsenergie nicht druckabhängig. Die Aktivierungsenergie der  $\beta$ -Relaxation ist dagegen druckabhängig.



**Abb. 4.24:** Aktivierungsenergie als Funktion der Glasübergangstemperatur. Man erhält:  $E^\#/(RT_g) = 21 \pm 1$

Die mikroskopische Ursache der  $\beta$ -Relaxation im Detail ist nicht bekannt. Die Vermutung geht jedoch dahin, dass zumindest im Fall der substituierten Aniline, zu denen meta-Fluoranilin gehört, eine Clusterbildung stattfindet und zwar derart, dass im inneren Bereich eines Clusters die Moleküle über Wasserstoffbrücken der Aminogruppe vernetzt sind. Die Benzolringe stehen nach aussen ab. Es bilden sich ähnlich wie bei Molekülen mit hydrophoben und hydrophilen Teil Micellen, bestehend aus

etwa 10 Molekülen. Die Zahl 10 erhält man, wenn man nach der Mindestzahl von Molekülen sucht, sodass ein fehlendes Moleküle bezogen auf das a priori nicht bekannte Clustervolumen denselben prozentualen Anteil hat wie das Aktivierungsvolumen bezogen auf das Molekülvolumen. Neutronenstreuung und Monte Carlo Simulationen an meta-Toluidin [89] lassen denselben Schluss zu [90]. Wenn die Cluster in dieser Art gebaut sind, dann sitzen praktisch keine Moleküle im Innern der Cluster, die Cluster bestehen nur aus Oberfläche. Zwischen den Clustern befindet sich Bindegewebe, das beweglicher ist als die Cluster selbst. Somit können Bindegewebsmoleküle eine Librationsbewegung ausführen, die ihrerseits die Cluster zu wenn auch sehr kleinen Drehbewegungen anregt [91]. In diesem Bild nehmen praktisch alle Moleküle an der  $\beta$ -Relaxation teil, was auch NMR-Untersuchungen [92] zeigen.

### Zusammenfassung der Ergebnisse von meta-Fluoranilin

Der Molekularglasbildner meta-Fluoranilin zeigt eine ausgeprägte  $\beta$ -Relaxation. Zwischen dieser und der  $\alpha$ -Relaxation gibt es Zusammenhänge, die bisher nicht in dieser Art aufgefallen sind. Zum einen ist die Aktivierungsenergie bzw. die Änderung der Aktivierungsenergie mit der Glasübergangstemperatur bzw. der Änderung derselben verknüpft. Zum anderen scheint es eine Art Einhüllende für beide Prozesse zu geben, sofern der auf das Maximum normierte Imaginärteil der dielektrischen Funktion gegen die auf die Frequenz des Maximums normierte Frequenz aufgetragen wird. Die  $\beta$ -Relaxation zeigt zwei typische Aktivierungsvolumina, je nach thermodynamischem Weg, auf dem das Glas präpariert wurde und Alterungszustand. Die Änderung der Aktivierungsenergie ist damit konsistent. Dieses Verhalten legt nahe, dass es Heterogenitäten, Cluster in meta-Fluoranilin geben muss. Die Clustergröße ist abhängig vom thermodynamischen Weg. Diese Argumentation gilt sowohl im Bild, die  $\beta$ -Relaxation sei ein zusätzlicher Prozess, als auch in der Sichtweise, die  $\beta$ -Relaxation entstünde aufgrund einer Lücke im Spektrum. Die Frage, ob zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Relaxation noch ein weiterer Prozess (excess wing, Verbreiterung der Hochfrequenzflanke der  $\alpha$ -Relaxation) vorliegt oder nicht, kann durch obige inverse Beschreibung, durch das Fehlen von Relaxationsanteilen umformuliert werden: Die spektrale Form der fehlenden Anteile bestimmt die Art und Ausprägung des excess wing.

Die wohl interessanteste Beobachtung folgt aus Kombination der  $24RT_g$ -Regel und der Skalierungseigenschaft der Relaxationen (Abbildung 4.13 und 4.14). Dies gibt Hinweise auf eine sehr enge Verknüpfung zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Relaxation in meta-Fluoranilin.

## 4.2 Propylencarbonat

1,2-Propylencarbonat (= 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on) (CAS 108-32-7), dessen Strukturformel man Abbildung 4.25 entnimmt, ist mit einer Molekülmasse von 102 g/mol und eine Massendichte von 1.19 g/cm<sup>3</sup> bei Normalbedingungen ähnlich schwer wie meta-Fluoranilin. Die Schmelzpunkte der kristallinen Formen von Propylencarbonat werden mit 218 K und 203 K angegeben. Das elektrische Dipolmoment beträgt etwa 5 D (Alle Angaben aus Beilstein [93]). Die Wechselwirkung zwischen Propylencarbonatmolekülen ist eine Van-der-Waals-Wechselwirkung und somit ungerichtet. Diese Chemikalie wurde von Aldrich geliefert. Die Reinheit war mit wasserfrei, 99.7% angegeben. Die Lagerung erfolgte unter trockenem Stickstoff. Weitere Reinigung erfolgte nicht. Von Propylencarbonat existiert ein Vielzahl dielektrischer Messungen

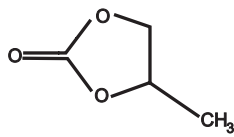


Abb. 4.25: Strukturformel von Propylencarbonat

unter Atmosphärendruck, darunter [21, 66, 94, 95]. NMR-Messungen [70] und Neutronenstreuung und Lichtstreuungsmessungen [96] wurden ebenfalls an diesem System unter Normaldruck durchgeführt.

### 4.2.1 Kompressibilität, thermischer Ausdehnungskoeffizient und Zustandsgleichung

Mit Propylencarbonat wurde im Fall der Dilatometrie gleich verfahren wie mit meta-Fluoranilin (Abschnitt 4.1.1). Zunächst werden in Abbildung 4.26 die relativen Volumina bei isothermer Kompression vorgestellt. Im überstrichenen Druck-Temperaturbereich erreicht man bei 200 K, 550 MPa den Glaszustand. Dies ist sichtbar durch ein wenn auch nur schwach sichtbares Abknicken der Messkurve. Das Verhalten würde deutlicher, wenn man sich tiefer in den Glaszustand begäbe.

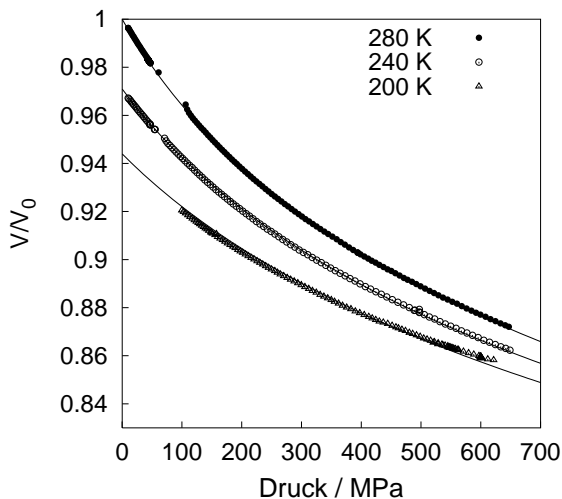


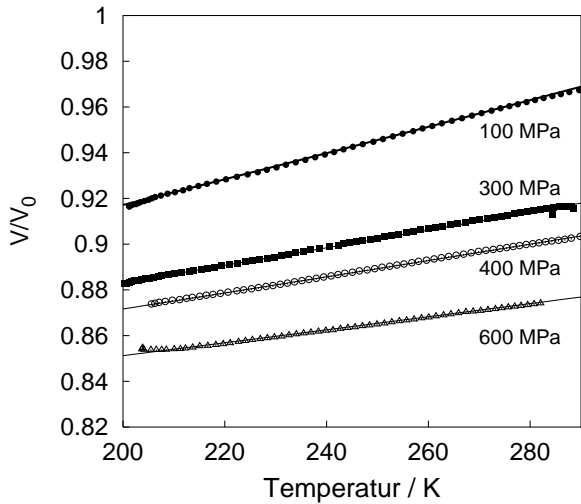
Abb. 4.26: Relative Volumina von Propylencarbonat isotherm bei 280, 240 und 200 K als Funktion des Drucks. Die durchgezogenen Linien sind Tait-Anpassungen (Gl. 4.1, Tab. 4.5). Die Abweichung bei 200 K, 550 MPa ist verursacht durch den Glasübergang.

Die durchgezogenen Linien sind Tait-Anpassungen (Gl. 4.1) mit den in Tabelle 4.5 angegebenen Fitparametern. Zusätzlich ist in Tabelle 4.5 der Grüneisenparameter nach Slater angegeben. Wie bei meta-Fluoranilin ist auch hier der Grüneisenparameter in guter Näherung temperaturunabhängig und nimmt mit steigendem Druck ab. Qualitativ verhalten sich meta-Fluoranilin und Propylencarbonat gleich, quantitativ sehr ähnlich.

$T/\text{K}$	$\frac{V}{V_0}(0, T)$	$A$	$B/\text{MPa}$	$\gamma_G$
280 K	1	0.091	208	4.8
240 K	0.972	0.090	260	4.9
200 K	0.944	0.090	339	4.9

**Tab. 4.5:** Tait-Fit-Parameter und Grüneisenkonstante  $\gamma_G$  nach Slater [81] von Propylencarbonat.

Die Messung der relativen Volumina bei konstantem Druck und damit die Bestimmung des thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten  $\gamma$  liefert den in Abbildung 4.27 dargestellten Verlauf. Hier ist das relative Volumen der Propylencarbonatprobe gegenüber der Temperatur dargestellt. Der thermodynamische Weg besteht aus isobarem Kühlen/Heizen bei den angegebenen Drücken. Die Hysterese zwischen Kühlen und Heizen ist vernachlässigbar klein.

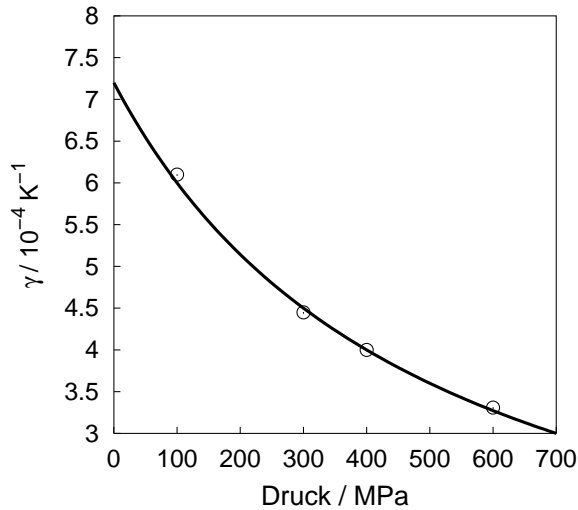


**Abb. 4.27:** Relative Volumina von Propylencarbonat isobar zwischen 100 und 600 MPa. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen unter Voraussetzung eines konstanten thermischen Ausdehnungskoeffizienten, d.h.  $V/V_0(p, T) = V/V_0(p, 280\text{ K}) \cdot \exp(\gamma(p) \cdot (T - 280\text{ K}))$ .

Die Anpassung unter Voraussetzung eines konstanten thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten liefert eine sehr gute Beschreibung der Daten. Der thermische Volumenausdehnungskoeffizient ist druckabhängig in der Art (Gl. 4.5)

$$\gamma(p) = 0.36\text{ MPa K}^{-1}/(500\text{ MPa} + p) \quad . \quad (4.27)$$

Eine grafische Darstellung dieser Größe findet man in Abbildung 4.28.



**Abb. 4.28:** Druckabhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\gamma$  von Propylencarbonat. Die durchgezogene Linie ist ein empirischer Fit: Es gilt  $\gamma(p) = 0.36 \text{ MPa K}^{-1} / (500 \text{ MPa} + p)$

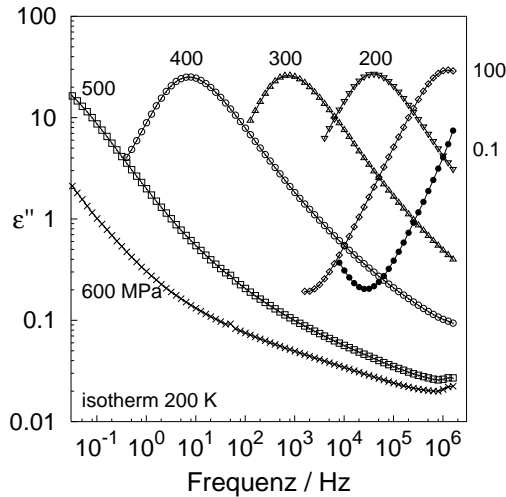
Die Kenntnis des Verhaltens der Probe beim Kühlen und Komprimieren erlaubt die Bestimmung der Zustandsgleichung von Propylencarbonat. Diese ergibt sich wie bei meta-Fluoranilin unter Benutzung der Tait-Gleichung zu

$$\frac{V}{V_0}(p, T) = \exp(7.2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}(T - 280 \text{ K})) \cdot \left(1 - 0.09 \ln \left(1 + \frac{p}{662 \text{ MPa} - 1.64 (\text{MPa/K})T}\right)\right) \quad (4.28)$$

Gültigkeit besitzt die Zustandsgleichung wieder für die flüssige Phase der Probe.

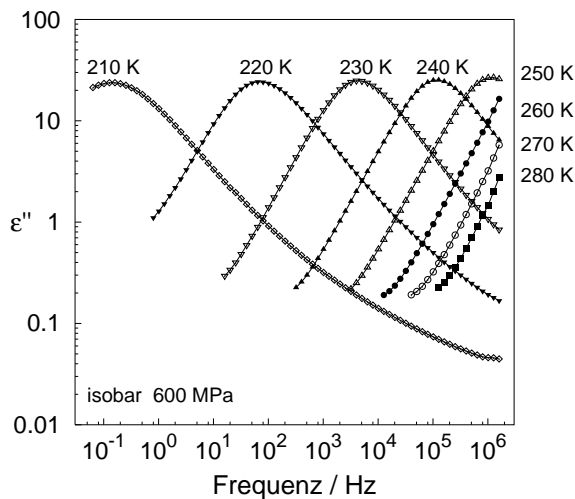
### 4.2.2 Frequenzabhängige dielektrische Messungen, Rohdaten

Die folgenden beiden Abbildungen 4.29 und 4.30 zeigen exemplarisch die Rohdaten der dielektrischen Spektren, genauer den Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Propylencarbonat. Das Verhalten der  $\alpha$ -Relaxation ist qualitativ dasselbe wie bei meta-Fluoranilin. (Zum Quervergleich mit meta-Fluoranilin siehe Abbildung 4.10 und 4.11).



**Abb. 4.29:** Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils der dielektrischen Funktion von Propylencarbonat isotherm bei 200 K. Kompression verlangsamt den dominierenden  $\alpha$ -Prozess. Eine  $\beta$ -Relaxation ist nicht sichtbar. Stattdessen findet man eine ausgeprägten Flanke auf der Hochfrequenzseite der  $\alpha$ -Relaxation, beispielsweise bei 500 MPa. Bei kleinen  $\epsilon''$  sieht man oberhalb 1 MHz apparative Artefakte des Impedanzanalysators bzw. der Messkabel.

Hoher Druck bzw. tiefe Temperatur machen die  $\alpha$ -Relaxation langsam. Eine sichtbare  $\beta$ -Relaxation im Sinne eines ausgeprägten Maximums ist bei Propylencarbonat nicht vorhanden. Eine Verbreiterung der  $\alpha$ -Relaxation zu hohen Frequenzen, eine Art Hochfrequenzflügel ist sichtbar. Das Alterungsverhalten dieses Flügels wurde in extenso in der Arbeit von Schneider [66] untersucht.

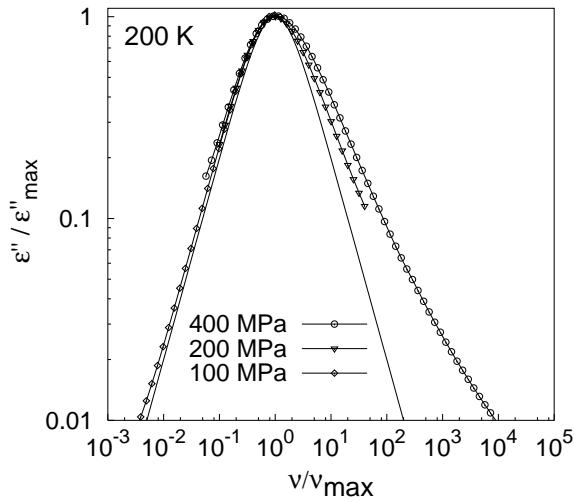


**Abb. 4.30:** Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils der dielektrischen Funktion von Propylencarbonat isobar bei 600 MPa. Abkühlen verlangsamt den dominierenden  $\alpha$ -Prozess.

### 4.2.3 Kurvenform der $\alpha$ -Relaxation und Superpositionsprinzipien

Wie verhält sich nun die spektrale Form der  $\alpha$ -Relaxation unter Druck? Antwort darauf gibt Abbildung 4.31. Hier wurde genauso wie in Abbildung 4.12 der auf das Maxi-

zum normierte Imaginärteil der dielektrischen Funktion gegen die auf die Frequenz des Maximums normierte Frequenz aufgetragen. Der zusätzlich eingezeichnete Debye-Relaxator verdeutlicht, dass die  $\alpha$ -Relaxation von Propylencarbonat viel schmäler als die von meta-Fluoranilin (Abb. 4.12) ist. Darüberhinaus findet man im Vergleich mit meta-Fluoranilin, wo man eine Verschmälerung der  $\alpha$ -Relaxation unter Druck beobachtet, hier bei Propylencarbonat ein gegenläufiges Verhalten. Druckerhöhung verbreitert die  $\alpha$ -Relaxationskurve auf der Hochfrequenzseite. Die Niederfrequenzflanke bleibt erhalten. Was kann die Ursache dieses Verhaltens sein? Die einfachste Erklärung nutzt bei Propylencarbonat ebenfalls einen zweiten Relaxationsprozess. Nennen wir diesen auch  $\beta$ -Prozess. Dieser schwache Prozess liegt frequenzmäßig nahe beim sehr starken  $\alpha$ -Prozess und wird so von diesem verdeckt. Der  $\beta$ -Prozess muss so liegen, dass sein Maximum noch innerhalb vom  $\alpha$ -Prozess auftritt, also niederfrequenter als die Hochfrequenzflanke der  $\alpha$ -Relaxation beim entsprechenden  $\varepsilon''$ .



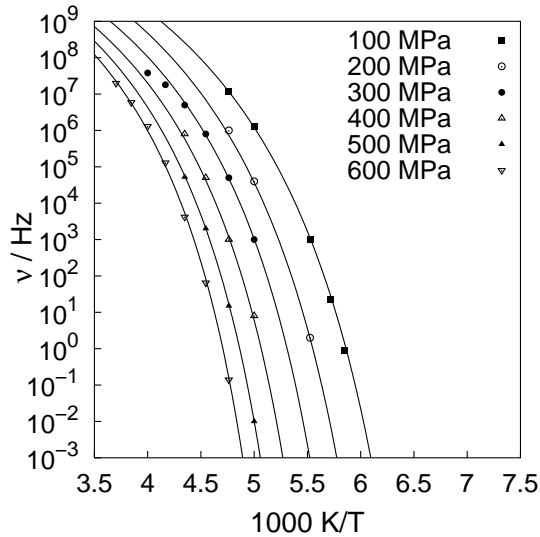
**Abb. 4.31:** Isotherme Skalierungseigenschaften der  $\alpha$ -Relaxation von Propylencarbonat. Aufgetragen ist der auf den Wert des Maximums normierte Imaginärteil gegenüber der auf die Frequenz des Maximums normierten Frequenz. Höherer Druck bewirkt eine flachere Hochfrequenzflanke und somit eine Verbreiterung der Kurven. Der eingezeichnete Debye-Relaxator dient als Vergleichsmaßstab.

Additive Überlagerung und das „Durchschieben“ des  $\beta$ -Prozesses durch die Hochfrequenzflanke des  $\alpha$ -Prozesses können das Verhalten erklären. Ob der  $\beta$ -Prozess als eigenes Maximum im Spektrum auftaucht, hängt somit sowohl von den Absolutwerten  $\varepsilon''$  als auch von der relativen Lage der beiden Prozesse ab. Der weit interessantere Aspekt ist die Verbindung zum excess wing, der in meta-Fluoranilin auftaucht (z.B. Abb. 4.13). Dieser scheint mit der  $\alpha$ -Relaxation mitzuskalieren. Der Flügel bei Propylencarbonat wird dagegen unter Druck flacher. Dies legt nahe, den excess wing bei meta-Fluoranilin dem Skalierungsverhalten nach eher dem  $\alpha$ -Prozess zuzuordnen und die Sekundärrelaxation als echten  $\beta$ -Prozess im Sinne eines Johari-Goldstein-Prozesses zu sehen. Die Verbreiterung im Spektrum unter Druck bei Propylencarbonat wäre demnach durch einen durch die  $\alpha$ -Relaxation verdeckten Johari-Goldstein-Prozess zu verstehen. Nach [72, 74] kann man Glasbildner in zwei Kategorien einteilen. Während Typ-A-Glasbildner keine Sekundärrelaxation zeigen, findet man in Typ-B-Glasbildnern eine solche. Propylencarbonat ist daher ein Typ-A-Glasbildner. Unsere Ergebnisse, insbesondere das oben vorgeschlagene Szenario in Kombination mit Langzeitalterungsexperimenten [97] suggerieren, dass es im physikalischen Kern

keinen Unterschied gibt zwischen Typ-A- und Typ-B-Glasbildnern und daher diese Einteilung zwar phänomenologisch nützlich aber für das mikroskopische Verständnis nicht optimal ist.

#### 4.2.4 Druck- und Temperaturabhängigkeit der $\alpha$ -Relaxation

Im folgenden soll die Temperaturabhängigkeit der  $\alpha$ -Relaxation bei verschiedenen Drücken untersucht werden. Man kühlt die Probe unter konstantem Druck ab, stabilisiert auf eine bestimmte Temperatur und nimmt ein Spektrum beginnend bei hohen Frequenzen auf, wie es exemplarisch in Abbildung 4.30 zu sehen ist. Logarithmisch wird die Frequenz des Maximums der  $\alpha$ -Relaxation aufgetragen als Funktion der reziproken Temperatur (Abbildung 4.32). Man sieht den typischen Verlauf, der gut durch eine Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung beschrieben werden kann. Die durchgezogenen Linien in Abbildung 4.32 sind VFT-Anpassungen.



**Abb. 4.32:** Frequenz des Maximums der  $\alpha$ -Relaxation in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur isobar bei den angegebenen Drücken. Die Vogel-Fulcher-Tammann-Anpassung (durchgezogene Linien) beschreibt das Verhalten gut. Die Fitparameter zur VFT-Gleichung (Gl. 4.14) findet man in Tab. 4.6.

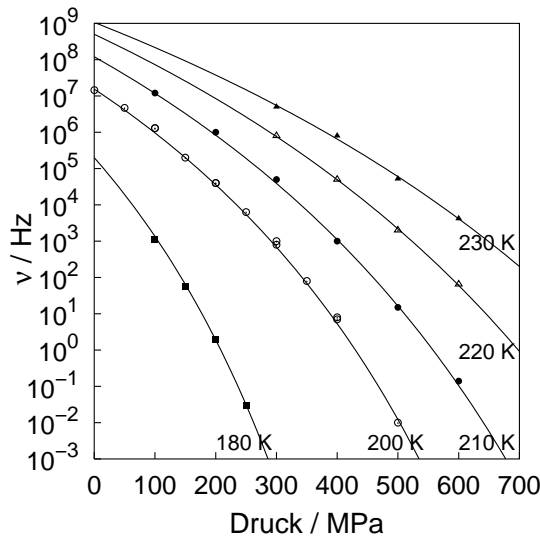
Die zugehörigen VFT-Anpassungsparameter sind in Tabelle 4.6 aufgelistet. Der Vorfaktor  $\nu_0$  ist mit Werten im Bereich  $10^{13} \text{ Hz}$  nahezu druckunabhängig, was bedeutet, dass für unendlich hohe Temperaturen alle Kurven demselben Punkt entspringen. Allerdings ist zu bemerken, dass bei hohen Temperaturen der VFT-Fit nur noch eingeschränkt Gültigkeit hat.



$p/\text{MPa}$	$\nu_0/\text{Hz}$	$D$	$T_0/\text{K}$	$T_g/\text{K}$	$m$
100	$3 \cdot 10^{13}$	8.2	134.8	164.8	88
200	$3 \cdot 10^{13}$	8.5	141.5	173.5	89
300	$1 \cdot 10^{13}$	7.8	149.5	181.9	88
400	$8 \cdot 10^{12}$	7.6	157.0	190.0	91
500	$7 \cdot 10^{12}$	7.5	164.0	197.9	92
600	$6 \cdot 10^{12}$	7.4	170.0	205.5	89

**Tab. 4.6:** Fitparameter der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung für Propylencarbonat. Zusätzlich ist die Glasübergangstemperatur  $T_g$  (Abb. 4.34) und die Fragilität  $m$  (Abb. 4.35) eingetragen.

Genauso kann man wie bei meta-Fluoranilin (Abb. 4.16) logarithmisch die Frequenz des Maximums der  $\alpha$ -Relaxation auftragen als Funktion des Drucks isotherm bei verschiedenen Temperaturen. Dies ist in Abbildung 4.33 dargestellt. Das Druckanalogon zu VFT-Gleichung (Gl. 4.17) wird zur Anpassung benutzt (durchgezogene Linie in Abbildung 4.33).



**Abb. 4.33:** Lage der Relaxationsmaxima von Propylencarbonat als Funktion des Drucks isotherm bei Temperaturen zwischen 180 K und 230 K. Die Punkte zeigen die Lage der Maxima der  $\alpha$ -Relaxation. Die Anpassung erfolgt mit dem Druckanalogon zur Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung:  $\nu(p) = \tilde{\nu}_0 \exp(\tilde{D}p/p - p_0)$  mit den in Tab. 4.7 angegebenen Parametern. Die 200 K-Kurve zeigt bei 300 und 400 MPa exemplarisch die Reproduzierbarkeit der Daten.

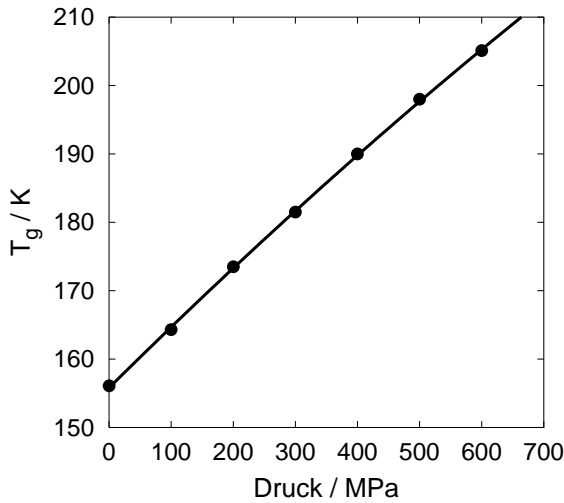
Je höher die Temperatur, desto flacher verlaufen die Kurven. Somit ist die Druckempfindlichkeit der  $\alpha$ -Relaxation bei hohen Temperaturen schwächer als bei tiefen, was impliziert, dass die Relaxationsfrequenzen bei unendlich hoher Temperatur, das sind die Vorfaktoren  $\nu_0$  in Tabelle 4.6, konstant sein sollten. Das ist in guter Näherung erfüllt, was heisst, dass die isothermen und isobaren Datensätze konsistent sind. Als Ergänzung sind auch hier die nach Gl. 4.18 berechneten Aktivierungsvolumina angegeben.

$T/\text{K}$	$\tilde{\nu}_0/\text{Hz}$	$\tilde{D}$	$p_0/\text{MPa}$	$p_g/\text{MPa}$	$V_\alpha^\#/\text{\AA}^3$
180	$1.0 \cdot 10^5$	37	840	278	245
200	$1.6 \cdot 10^7$	33	1290	530	203
210	$1.2 \cdot 10^8$	35	1610	664	182
220	$5.0 \cdot 10^8$	35	1920	804	164
230	$1.1 \cdot 10^9$	34	2240	954	146

**Tab. 4.7:** Fitparameter der Vogel-Fulcher-Tammann-analogen Funktion für Propylencarbonat (Abb. 4.33).  $\tilde{\nu}_0$  hat nur die Rolle eines Fitparameters und ist keine mikroskopische Frequenz.

#### 4.2.5 Druckabhängigkeit der Glasübergangstemperatur

Durch Extrapolation der Daten aus den Abbildungen 4.32 und 4.33 zu 1 mHz gewinnt man die Glasübergangstemperatur  $T_g$  (Tabelle 4.6) bzw. den Glasübergangsdruck. Wieder der allgemeinen Sprechgewohnheit folgend trägt man in Abbildung 4.34 die Glasübergangstemperatur als Funktion des Drucks auf. Im Gegensatz zu meta-Fluoranilin mit linearer Abhängigkeit, ist der Verlauf der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit vom Druck leicht gekrümmt, und zwar derart, dass die Druckabhängigkeit mit steigendem Druck kleiner wird. Dies entspricht der naiven Vorstellung, dass die Druckempfindlichkeit mit Kompaktifizierung abnimmt. Man denke hierbei an einfache Federn, die immer weiter vorgespannt werden.



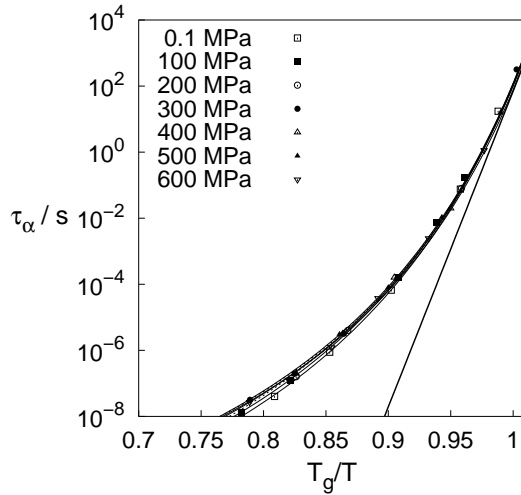
**Abb. 4.34:** Glasübergangstemperatur  $T_g$  von Propylencarbonat als Funktion des Drucks.  $T_g$  ist definiert als diejenige Temperatur, bei der die Relaxationsfrequenz der  $\alpha$ -Relaxation 1 mHz beträgt. Der Verlauf von  $T_g(p)$  lässt sich gut durch ein Polynom zweiten Grades approximieren (Gl. 4.29).

Die Druckabhängigkeit der Glasübergangstemperatur von Propylencarbonat bestimmt man zu

$$T_g(p) = (156.0 \pm 0.5) \text{ K} + (9.0 \pm 0.3) \text{ K}/100 \text{ MPa} \cdot p - (0.13 \pm 0.01) \text{ K}/(100 \text{ MPa})^2 \cdot p^2 \quad (4.29)$$

### 4.2.6 Fragilität

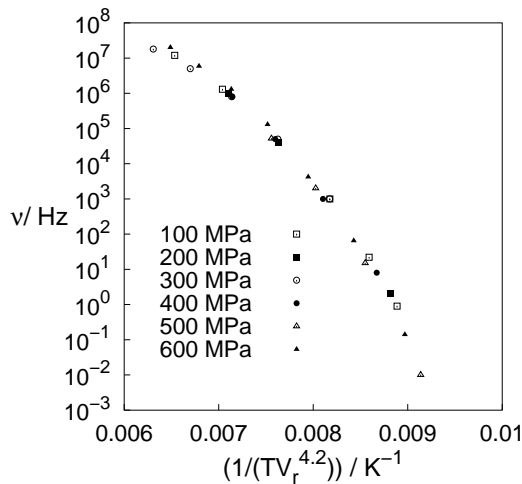
Mit diesem Wissen kann man sich der Fragilität (Gl. 4.21) zuwenden. Der Angell-Plot (Abbildung 4.35) gibt einen raschen Überblick: Die Fragilität  $m = 90 \pm 3$  ändert sich im untersuchten Druckbereich innerhalb des Fehlers nicht. Zahlenwerte findet man in der letzten Spalte von Tabelle 4.6.



**Abb. 4.35:** Angell-Plot von Propylencarbonat. Modellfreie Relaxationszeit  $\tau_\alpha = 1/(2\pi\nu_\alpha)$  als Funktion der reziproken  $T_g$ -normierten Temperatur. Die Steigung bei  $T_g/T = 1$  (=Fragilität) ändert sich unter Druck nicht.

### 4.2.7 Dichte-Temperatur-Skalierung

Die Kenntnis von Dichtedaten erlaubt eine Umskalierung der Relaxationsdaten. Man trägt die Frequenz des Maximums der  $\alpha$ -Relaxation über  $1/(TV_r^w)$  auf. Geeignete Wahl des Volumenexponenten  $w$  skaliert alle Messdaten auf dieselbe Kurve, genauso wie bei meta-Fluoranlin, jedoch mit einem Volumenexponenten von  $w_{\text{Propylencarbonat}} = 4.2 \pm 0.2$ . Das kommt der Erwartung ( $w_{\text{vdW}} = 4$ ) für ein reines Van-der-Waals-System mit  $r^{-12}$ -Abstoßung sehr nahe.

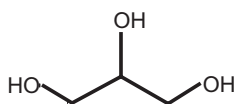


**Abb. 4.36:** Relaxationsfrequenz der  $\alpha$ -Relaxation von Propylencarbonat über der volumengewichteten reziproken Temperatur.  $V_r = V/V_0$  ist das relative Volumen.  $V_0$  bezieht sich wieder auf 280 K, 0.1 MPa. Die Messpunkte aus allen Druck-Temperatur-Kombinationen liegen auf derselben Kurve. Der Skalierungsparameter ist der materialabhängige Volumenexponent (hier 4.2). Die Erwartung für ein reines Van-der-Waals-System für den Exponenten ist 4.

Für den klassischen Glasbildner Ortho-Terphenyl, der ebenfalls ein Van-der-Waals-Glasbildner ist, existieren Literaturdaten [98, 99]. Man findet dort den Volumenexponenten 4.

### 4.3 Glycerin

Das dritte im Rahmen dieser Arbeit untersuchte chemisch einkomponentige System ist Glycerin (CAS 56-81-5). Die Strukturformel ist in Abbildung 4.37 gezeigt. Glycerin zählt zu den meistuntersuchten organischen Glasbildnern. Exemplarisch seien hier breitbandige dielektrische Messungen [64, 66], NMR-Untersuchungen [100] und Neutronenstreuung [101] erwähnt. Dennoch ist die Charakterisierung von Glycerin nach obigen Gesichtspunkten essentiell zur Weiterentwicklung der Vorstellung vom Glasübergang und zeigt interessante Eigenschaften. Insbesondere die Tatsache, dass Glycerin ein Glasbildner mit relativ starken Wasserstoffbrücken infolge der OH-Gruppen ist, macht Quervergleiche zu schwächer gebundenen Systemen spannend. Darüberhinaus ist Glycerin, das eine Fragilität von  $m = 53$  besitzt, im Gegensatz zu meta-Fluoranilin und Propylencarbonat, die beide Fragilitäten von etwa 100 aufweisen, ein Glasbildner mit mittlerer Fragilität. Mittlere Fragilität deshalb, da starke Gläser typische Fragilitäten von 20 haben, beispielsweise Quarzglas. Die von Al-

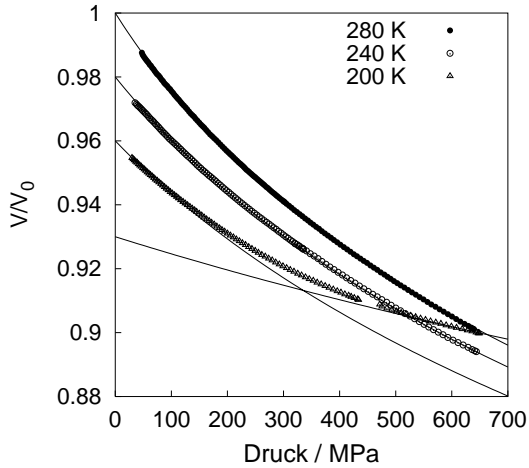


**Abb. 4.37:** Strukturformel von Glycerin

drich gelieferte Probe hat eine Reinheit von mindestens 99.5%. Bei Glycerin ist die Aufbewahrung und Handhabung unter trockenem Stickstoff besonders wichtig, da die Substanz stark hygroskopisch ist. Die Probe wurde ohne zusätzliche Reinigung vermessen. Glycerin hat eine Molmasse von 92.1 g/mol und eine Massendichte von 1.26 g/cm<sup>3</sup> bei Normalbedingungen. Das permanente elektrische Dipolmoment beträgt 2.6 D. Der Schmelzpunkt der nur schwierig herstellbaren [102] kristallinen Modifikation liegt bei 292 K (Angaben zur Dichte und elektrischem Dipolmoment aus Beilstein [103]).

#### 4.3.1 Kompressibilität, thermischer Ausdehnungskoeffizient und Zustandsgleichung

Glycerin ist etwas weniger kompressibel als meta-Fluoranilin bzw. Propylencarbonat. Darüberhinaus sind die Messkurven in Abbildung 4.38 weniger stark gekrümmt als bei den beiden anderen Glasbildnern. Somit ändert sich die Kompressibilität weniger. Qualitativ besteht Übereinstimmung. Der Glasübergang tritt bei 200 K, 300 MPa auf, was am Abknicken des Kurvenverlaufs der 200 K-Kurve zu sehen ist.



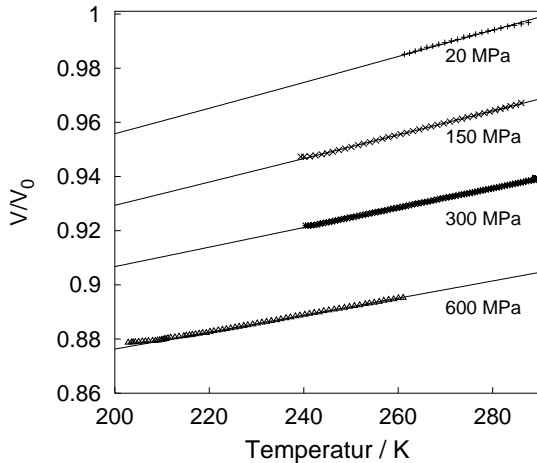
**Abb. 4.38:** Relative Volumina von Glycerin isotherm bei 280, 240 und 200 K als Funktion des Drucks. Die durchgezogenen Linien sind Tait-Anpassungen (Gl. 4.1, Tab. 4.8). Die Abweichung bei 200 K, 300 MPa ist verursacht durch den Glasübergang.

Die durchgezogenen Linien sind wiederum Tait-Anpassungen (Gl. 4.1). Die entsprechenden Anpassungsparameter findet man in Tabelle 4.8.

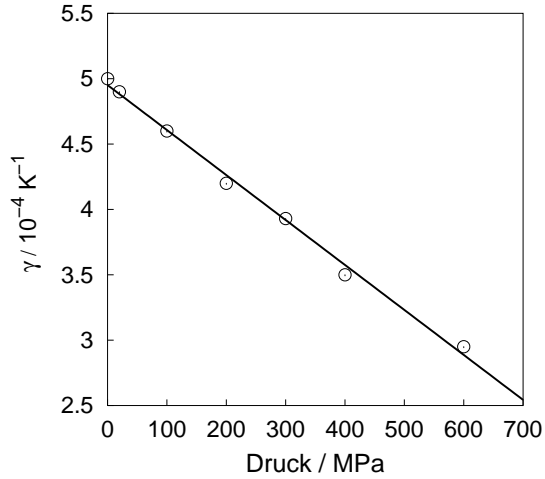
$T / \text{K}$	$\frac{V}{V_0}(0, T)$	$A$	$B / \text{MPa}$	$\gamma_G$
280 K	1	0.091	328	4.8
240 K	0.981	0.096	427	4.5
200 K	0.960	0.095	500	4.6
200 K Glas	0.930	0.095	1600	4.6

**Tab. 4.8:** Tait-Fit-Parameter und Grüneisenkonstante nach Slater [81] von Glycerin

Kühlen bzw. Heizen bei konstantem Druck erlaubt die direkte Messung des thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten. Abbildung 4.39 zeigt die Volumeninformation als Funktion der Temperatur, Abbildung 4.40 den Volumenausdehnungskoeffizienten als Funktion des Drucks. Der Slater-Grüneisenparameter in der Tait-Näherung (Gl. 4.3, Tabelle 4.8) liegt im Bereich von 4 bis 5 und rangiert damit im Bereich des aus der Literatur bekannten Wertes, der temperaturabhängig für glasiges Glycerin zwischen 2 und 4 liegt [101].



**Abb. 4.39:** Relative Volumina von Glycerin isobar zwischen 20 und 600 MPa. Die durchgezogenen Linien sind Fits unter Voraussetzung eines konstanten thermischen Ausdehnungskoeffizienten:  $V/V_0(p, T) = V/V_0(p, 280 \text{ K}) \cdot \exp(\gamma(p) \cdot (T - 280 \text{ K}))$



**Abb. 4.40:** Druckabhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\gamma$  von Glycerin. Die durchgezogene Linie ist ein linearer Fit.

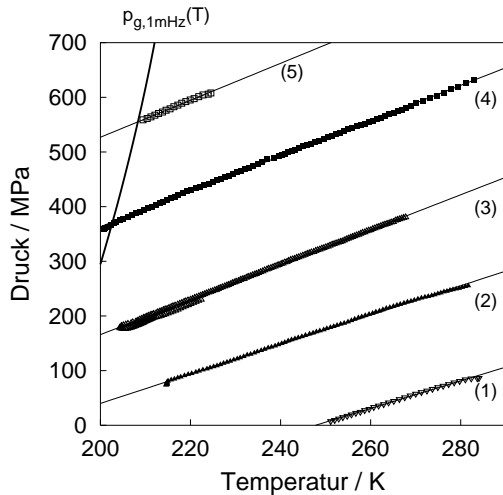
Der grundlegende Unterschied zu meta-Fluoranilin und Propylencarbonat ist die weitgehende Druckunabhängigkeit der ersten Ableitung des Volumenausdehnungskoeffizienten nach dem Druck. Empirisch erhält man

$$\gamma(p) = 4.95 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} - 3.44 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1} \text{ MPa}^{-1} \cdot p \quad (4.30)$$

Der Fitparameter  $B$  aus Tabelle 4.8 verhält sich in Näherung linear mit der Temperatur. Damit ergibt sich die Zustandsgleichung für flüssiges Glycerin

$$\begin{aligned} \frac{V}{V_0}(p, T) = & \exp(5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} (T - 280 \text{ K})) \cdot \\ & \cdot \left( 1 - 0.095 \ln \left( 1 + \frac{p}{935 \text{ MPa} - 2.15 (\text{MPa/K}) T} \right) \right) \quad (4.31) \end{aligned}$$

Die Isochoren kann man nun entweder aus der Zustandsgleichung berechnen oder aber direkt messen. In Abbildung 4.41 sieht man das Resultat einer solchen Messung. Die Glasübergangslinie ist zusätzlich mit eingezeichnet. Der isochore Glasübergang ist möglich, da es Isochoren gibt, welche die Glasübergangslinie schneiden. Die Ergebnisse der linearen Anpassung findet man in Tabelle 4.9.



**Abb. 4.41:** Isochoren von Glycerin. Isochore (1) ist charakterisiert durch ein relatives Volumen von 0.980 bezogen auf 280 K, 0.1 K, (2): 0.948, (3): 0.926, (4): 0.915, (5): 0.885. Zusätzlich ist die 1 mHz-Glasübergangslinie ( $p_{g,1 \text{ mHz}}(T)$ ) eingezeichnet. Isochore (3) zeigt die apparative Hysterese: Beginnend bei 270 K kühlt man bis 205 K und heizt danach bis 220 K. Die beobachtete Hysterese ist klein. Insbesondere die Steigung wird nicht beeinflusst. Die Raten betragen  $\pm 0.3 \text{ K/min}$ . (Fitparameter der linearen Anpassung: Tab. 4.9)

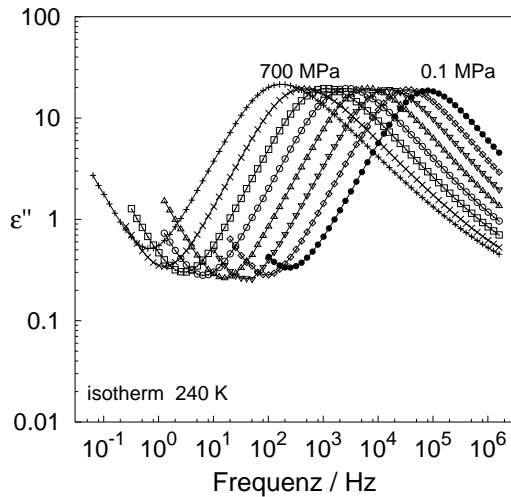
Isochore Nr.	$\frac{V}{V_0}$	Steigung / MPa K <sup>-1</sup>	Offset / MPa
(1)	0.980	$2.5 \pm 0.2$	$-624 \pm 20$
(2)	0.948	2.7	-498
(3)	0.926	3.1	-475
(4)	0.915	3.2	-284
(5)	0.885	3.4	-149

**Tab. 4.9:** Isochorensteigungen von Glycerin.

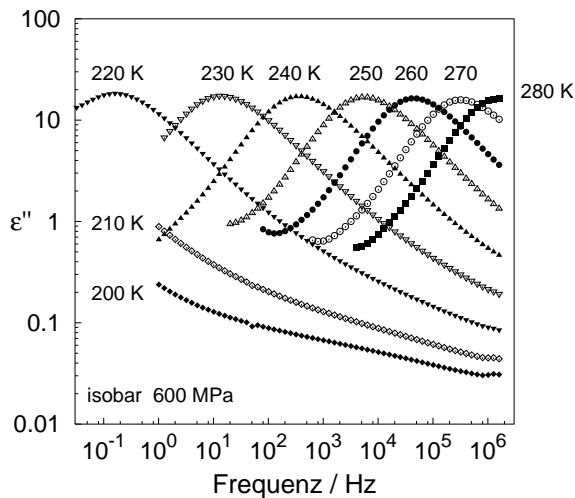
Der Vergleich der direkt gemessenen Isochoren mit den Ergebnissen aus der Zustandsgleichung liefert zufriedenstellende Übereinstimmung. Beispielsweise erhält man in erster Ordnung zur Isochore (3) eine aus der Zustandsgleichung für Glycerin berechnete Steigung von  $3.7 \text{ MPa K}^{-1}$  und einen Offset von  $-464 \text{ MPa}$  statt den gemessenen  $3.1 \text{ MPa K}^{-1}$  und  $-475 \text{ MPa}$ . Die Korrekturen höherer Ordnung liegen im Bereich 10%. Somit stehen auch hier die direkt gemessenen Isochoren in annehmbarer Näherung im Einklang mit der Zustandsgleichung.

### 4.3.2 Frequenzabhängige dielektrische Messungen, Rohdaten

Zum Einstieg findet man in Abbildung 4.42 bzw. 4.43 den Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Glycerin als Funktion der Frequenz, doppellogarithmisch aufgetragen. Die erste Abbildung stellt isotherme Kompression dar, die zweite isobares Kühlen.



**Abb. 4.42:** Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils der dielektrischen Funktion von Glycerin isotherm bei 240 K. Kompression verlangsamt den dominierenden  $\alpha$ -Prozess. Eine  $\beta$ -Relaxation ist nicht sichtbar. Stattdessen beobachtet man eine Verbreiterung der Hochfrequenzseite der  $\alpha$ -Relaxation (z.B. bei 700 MPa). Die durchgezogenen Linien sind Splines.



**Abb. 4.43:** Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils der dielektrischen Funktion von Glycerin isobar bei 600 MPa. Abkühlen verlangsamt den dominierenden  $\alpha$ -Prozess. Die  $\alpha$ -Relaxation ist auf der Hochfrequenzseite asymmetrisch verbreitert. Oberhalb von etwa 1 MHz sieht man nichtkompensierte Beiträge der Messkabel (z.B. bei 200 K und 210 K).

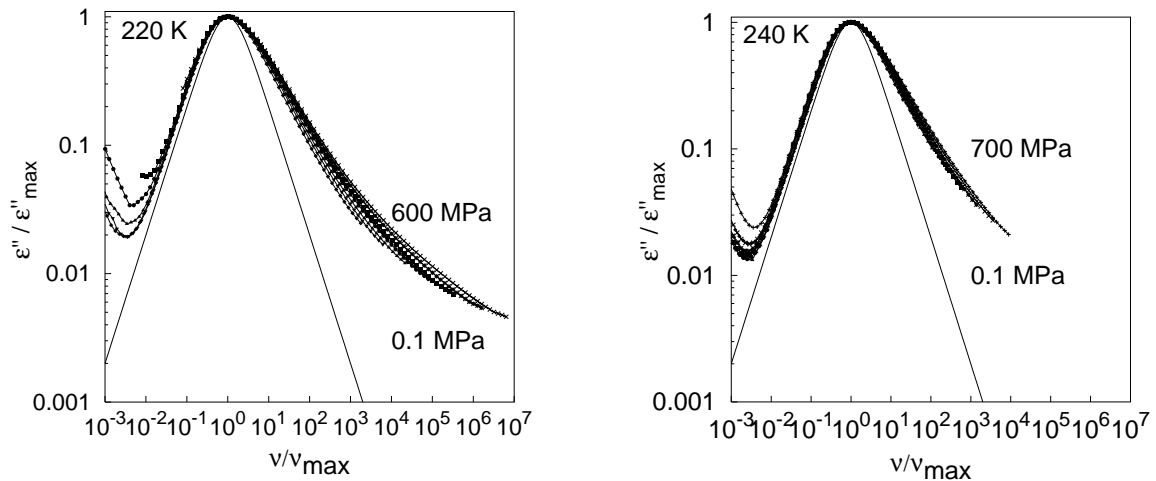
Wie bei meta-Fluoranilin und Propylencarbonat beobachtet, verlangsamt sich auch hier die  $\alpha$ -Relaxationsdynamik bei zunehmendem Druck isotherm beziehungsweise bei fallender Temperatur im isobaren Fall. Eine ausgeprägte Sekundärrelaxation ist im Fall von Glycerin auch unter Druck nicht zu beobachten. Jedoch sieht man in Abbildung 4.43 bei der zu 200 K gehörenden Kurve zwischen 100 und  $10^5$  Hz eine Schulter, was als Indiz für eine schwache Sekundärrelaxation gedeutet werden kann.

### 4.3.3 Kurvenform der $\alpha$ -Relaxation und Superpositionsprinzipien

Wie ändert sich die Kurvenform der  $\alpha$ -Relaxation unter Druck? Dazu wird der auf das Maximum normierte Imaginärteil gegenüber der auf die Frequenz des Maximums



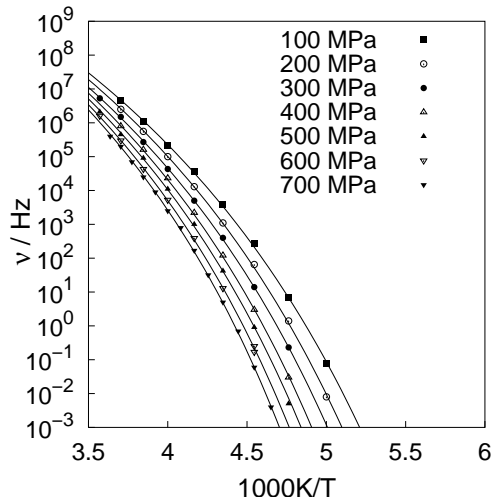
normierten Frequenz aufgetragen. Abbildung 4.44 entnimmt man, dass Kompression die  $\alpha$ -Relaxation breiter macht. Allerdings erfolgt diese relative Verbreiterung wie im Fall von Propylencarbonat nur auf der Hochfrequenzseite. Dies ist ein Indiz für einen von der  $\alpha$ -Relaxation verdeckten Sekundärprozess. Die Hochfrequenzflanken laufen zu großen relativen Frequenzen hin zusammen. Man könnte eine in diesem Fall untere Asymptote vermuten. Leider erlaubt der uns zugängliche Frequenzbereich keine bessere Klärung. Bei meta-Fluoranilin wurde ein  $\omega^{-0.1}$ -Verhalten für die Einhüllende der Hochfrequenzseite der  $\beta$ -Relaxation vorgeschlagen. Weitergehend wurde argumentiert, dass die ausgeprägte  $\beta$ -Relaxation nur aufgrund des Fehlens von gewissen relativen Relaxationszeiten auftritt. Im Fall von Glycerin hieße das, der spektrale Bereich der fehlenden Relaxatoren ist entweder nicht vorhanden oder liegt in der Gegend der  $\alpha$ -Relaxation, die nach Buchenau [84] als Artefakt auftaucht. Offenbar ist die relative Druckempfindlichkeit der Kurvenform bei 240 K kleiner als bei 220 K. Die Ursache könnte eine Sekundärrelaxation sein, deren Stärke mit zunehmender Temperatur abnimmt und/oder die bei hohen Temperaturen näher bei der  $\alpha$ -Relaxation liegt als bei tiefen. In Abschnitt 4.5.1 wird eine zwischen den untersuchten Systemen quervergleichende Analyse vorgestellt.



**Abb. 4.44:** Isotherme Skalierungseigenschaften der  $\alpha$ -Relaxation von Glycerin bei 220 K und 240 K. Doppellogarithmisch aufgetragen ist der auf den Wert des Maximums normierte Imaginärteil der dielektrischen Funktion gegenüber der auf die Frequenz des Maximums normierten Frequenz. Die unterste Kurve in beiden Auftragungen entspricht jeweils dem kleinsten, die oberste dem größten Druck. Die Schrittweite des Scharparameters Druck ist 100 MPa. Höherer Druck bewirkt eine flachere Hochfrequenzflanke und somit eine Verbreiterung der Kurven. Bei 240 K ist die spektrale Form der  $\alpha$ -Relaxation etwas weniger druckabhängig als bei 220 K. Der eingezeichnete Debye-Relaxator dient als Vergleichsmaßstab.

#### 4.3.4 Druck- und Temperaturabhängigkeit der $\alpha$ -Relaxation

Die Auftragung der Frequenzen der Relaxationsmaxima über der inversen Temperatur ergibt die bekannte VFT-Darstellung (Abbildung 4.45). Bei Glycerin sind die Messkurven weit weniger gekrümmt als bei den fragilen Glasbildnern meta-Fluoranilin und Propylencarbonat.



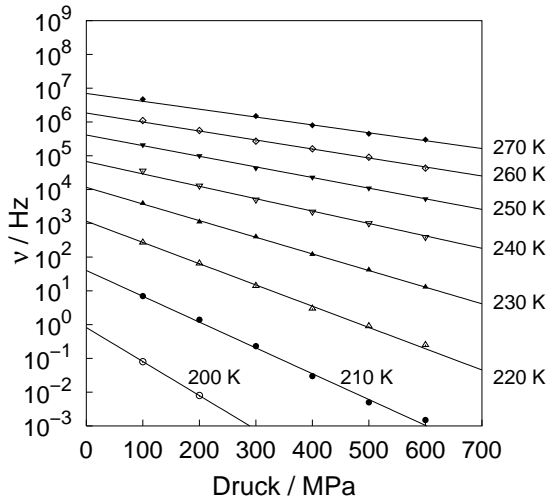
**Abb. 4.45:** Frequenz des Maximums der  $\alpha$ -Relaxation von Glycerin in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur isobar bei den angegebenen Drücken. Die Vogel-Fulcher-Tammann-Anpassung (durchgezogene Linien) beschreibt das Verhalten sehr gut. Die zugehörigen Fitparameter zu Gl. 4.14 findet man in Tabelle 4.10.

Tabelle 4.10 gibt einen Überblick über die Vogel-Fulcher-Tammann-Parameter, die Glasübergangstemperatur und die Fragilität.

$p/\text{MPa}$	$\nu_0/\text{Hz}$	$D$	$T_0/\text{K}$	$T_g/\text{K}$	$m$
100	$7 \cdot 10^{14}$	21.5	125.9	192.0	52
200	$9 \cdot 10^{14}$	21.6	129.2	196.2	53
300	$9 \cdot 10^{14}$	21.2	132.1	200.0	53
400	$1 \cdot 10^{15}$	20.7	136.3	203.7	54
500	$1.3 \cdot 10^{15}$	20.7	137.8	206.6	55
600	$1.5 \cdot 10^{15}$	20.5	141.4	209.8	56
700	$1.5 \cdot 10^{15}$	20.0	143.7	212.5	57

**Tab. 4.10:** Fitparameter der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung für Glycerin. Zusätzlich ist die Glasübergangstemperatur  $T_g$  (Abb. 4.48) und die Fragilität  $m$  (Abb. 4.49) eingetragen.

Der Vorfaktor  $\nu_0$  ist mit Werten im Bereich  $10^{15}$  Hz nahezu konstant. Das heisst, dass es für unendlich hohe Temperaturen praktisch keine Druckabhängigkeit des Vorfaktors gibt. Wenn man die Frequenzen der Relaxationsmaxima über dem Druck aufträgt, erhält man Einblick in die Druckempfindlichkeit des  $\alpha$ -Prozesses. Das ist in Abbildung 4.46 wiedergegeben.



**Abb. 4.46:** Lage der Relaxationsmaxima von Glycerin als Funktion des Drucks isotherm bei Temperaturen zwischen 200 K und 270 K. Die Punkte zeigen die Lage der Maxima der  $\alpha$ -Relaxation. Die Anpassung erfolgt mit dem Druckanalogon zur Arrhenius-Gleichung:  $\nu(p) = \tilde{\nu}_0 \exp(-pV_\alpha^\# / k_B T)$  (Fitparameter: Tab. 4.11).

Hier genügt sogar eine Arrhenius-analoge Anpassung um das Verhalten der Relaxationsfrequenzen unter Druck zu beschreiben.

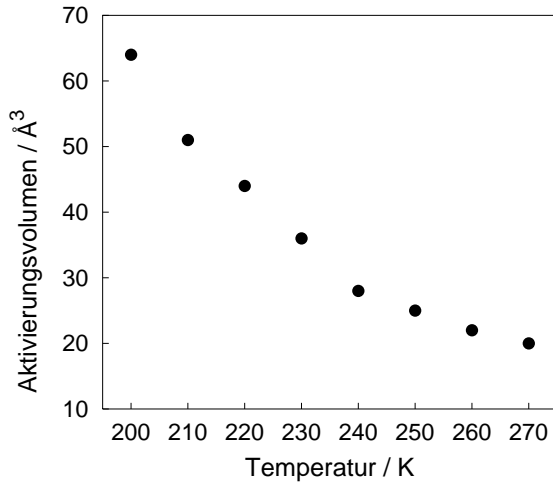
$$\nu(p) = \tilde{\nu}_0 \exp\left(\frac{-pV_\alpha^\#}{k_B T}\right) . \quad (4.32)$$

Die zugehörigen Aktivierungsvolumina reichen von  $64 \text{ \AA}^3$  bei 200 K bis  $20 \text{ \AA}^3$  bei 270 K (siehe Abbildung 4.47 und Tabelle 4.11).

$T/\text{K}$	$\tilde{\nu}_0/\text{Hz}$	$V_\alpha^\#/\text{\AA}^3$
200	0.8	64
210	40	51
220	$1.1 \cdot 10^3$	44
230	$1.2 \cdot 10^4$	36
240	$6.8 \cdot 10^4$	28
250	$4 \cdot 10^5$	25
260	$2 \cdot 10^6$	22
270	$7 \cdot 10^6$	20

**Tab. 4.11:** Fitparameter der Arrhenius-analogen Funktion  $\nu(p) = \tilde{\nu}_0 \exp(-pV_\alpha^\# / k_B T)$  für Glycerin und Aktivierungsvolumina.

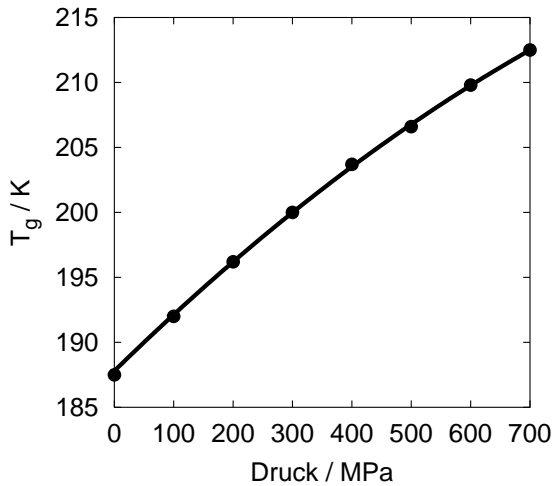
Man ist versucht eine kritische Temperatur von etwa 240 K anzugeben, bei der sich das Verhalten des Aktivierungsvolumens als Funktion der Temperatur deutlich ändert. Die kritische Temperatur  $T_c$  der Modenkopplungstheorie liegt für Glycerin bei etwa 220 K [17]. Das Aktivierungsvolumen zu hohen Temperaturen hin bleibt endlich, was impliziert, dass der Vorfaktor (=Relaxationsfrequenz bei  $1/T = 0$ ) aus Tabelle 4.10 keine Druckabhängigkeit mehr zeigen darf.



**Abb. 4.47:** Aktivierungsvolumen der  $\alpha$ -Relaxation von Glycerin als Funktion der Temperatur.

#### 4.3.5 Glasübergangstemperatur unter Druck

Extrapolation zu 1 mHz in den Abbildungen 4.45 bzw. 4.46 liefert die Glasübergangstemperatur bzw. den Glasübergangsdruck. Wie gewohnt trägt man in Abbildung 4.48 die Glasübergangstemperatur (Tabelle 4.10) als Funktion des Drucks auf. Im Gegensatz zu meta-Fluoranilin mit linearer Abhängigkeit und Propylencarbonat mit leichter Krümmung, ist der Verlauf von der Glasübergangstemperatur von Glycerin in Abhängigkeit vom Druck stark gekrümmt, und zwar derart, dass die Druckabhängigkeit mit steigendem Druck kleiner wird. Darüberhinaus ist die Druckempfindlichkeit der Glasübergangstemperatur von Glycerin etwa einen Faktor 2 kleiner als bei den anderen beiden Systemen. Glycerin verhält sich „härter“.



**Abb. 4.48:** Glasübergangstemperatur  $T_g$  von Glycerin als Funktion des Drucks.  $T_g$  ist definiert als diejenige Temperatur, wo die Relaxationsfrequenz der  $\alpha$ -Relaxation 1 mHz beträgt. Der Verlauf von  $T_g(p)$  lässt sich gut durch ein Polynom zweiten Grades approximieren (Gl. 4.33).

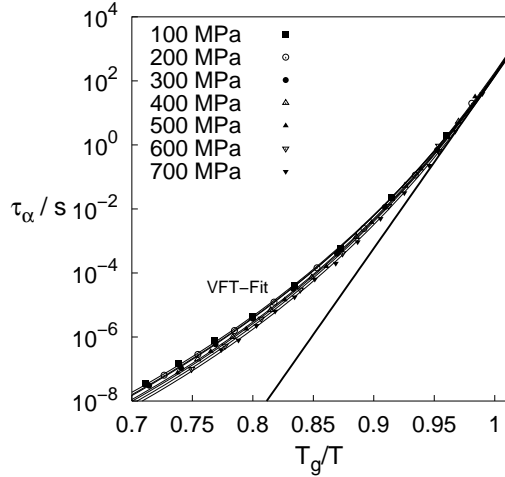
Das quadratisches Polynom

$$T_g(p) = (188.3 \pm 0.5) \text{ K} + (4.7 \pm 0.2) \text{ K}/100 \text{ MPa} \cdot p - (0.15 \pm 0.01) \text{ K}/(100 \text{ MPa})^2 \cdot p^2 \quad (4.33)$$

beschreibt das Verhalten der Glasübergangstemperatur von Glycerin zwischen 0 und 700 MPa sehr gut.

### 4.3.6 Fragilität

Der Angell-Plot (Abbildung 4.49) zeigt, dass die Fragilität von Glycerin (Tabelle 4.10, letzte Spalte) im untersuchten Druckbereich praktisch konstant ist. Sie beträgt  $m = 54 \pm 3$ . Man beobachtet einen schwachen Trend der Zunahme der Fragilität unter Druck. Jedoch bewegt man sich hierbei innerhalb der Fehlergrenzen.



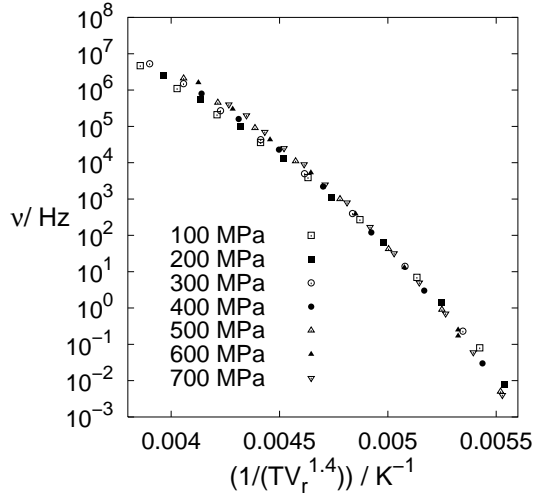
**Abb. 4.49:** Angell-Plot von Glycerin. Modellfreie Relaxationszeit  $\tau_\alpha = 1/(2\pi\nu_\alpha)$  als Funktion der reziproken  $T_g$  normierten Temperatur. Die Steigung bei  $T_g/T = 1$  (=Fragilität) ändert sich unter Druck nicht.

Dieses Ergebnis widerspricht den Ergebnissen von [104]: Viskositätsmessungen unter Druck lassen auf eine Zunahme der Fragilität schließen. In einer frühen Arbeit von Johari und Whalley [9] wurde Glycerin von 600 MPa bis 5300 MPa untersucht. Aus experimentellen Gründen waren bei dieser Arbeit Frequenzen deutlich unter 100 Hz nicht zugänglich. Paluch extrapoliert diese Daten auf Frequenzen im Bereich von mHz [12] und bestimmt damit eine Fragilität von etwa 70 im gesamten Druckbereich. Demnach müsste ein Anstieg der Fragilität von 54 auf 70 im Bereich zwischen 600 und 700 MPa erfolgen, was unwahrscheinlich erscheint und aus unseren Messdaten nicht gefolgert werden kann. Es ist nicht auszuschließen, dass die Daten aus [9] einen systematischen Fehler enthalten und/oder dass sie beim Auswerten überstrapaziert wurden. Erstaunlich ist, dass molekulardynamische Simulationen [105] nach Kenntnis von [104] den dort beobachteten Fragilitätsanstieg vorhersagen. Unsere Messungen der Fragilität weisen dagegen höchstensfalls eine schwache Tendenz in Richtung Zunahme der Fragilität zu hohen Drücken hin auf.

### 4.3.7 Dichte-Temperatur-Skalierung

Die Dichte-Temperatur-Skalierung über  $1/(TV_r^w)$  funktioniert bei Glycerin mit einem Volumenexponenten  $w = 1.4$ . Dieser steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen von [99], die einen Wert von 1.8 finden. Abbildung 4.50 zeigt die Auftragung der Relaxationsfrequenzen der  $\alpha$ -Relaxation über  $1/(TV_r^{1.4})$ . Auch im Fall von Glycerin, das von den drei untersuchten Systemen am weitesten von einem Van-der-Waals-System entfernt ist, liefert diese Art der Skalierung ein überzeugendes Ergebnis. Allerdings überrascht der kleine Volumenexponent. Dies würde bedeuten, dass die

repulsiven Potentiale in Glycerin viel weicher als in meta-Fluoranilin und Propylencarbonat wären. Das steht im Widerspruch zur geringeren Kompressibilität von Glycerin verglichen mit den beiden anderen Systemen.



**Abb. 4.50:** Relaxationsfrequenz der  $\alpha$ -Relaxation von Glycerin über der volumengewichteten reziproken Temperatur.  $V_r = V/V_0$  ist das relative Volumen.  $V_0$  bezieht sich wieder auf 280 K, 0.1 MPa. Die Messpunkte aus allen Druck-Temperatur-Kombinationen liegen auf derselben Kurve. Der Skalierungsparameter ist der materialabhängige Volumenexponent 1.4.

## 4.4 Binäre Mischungen

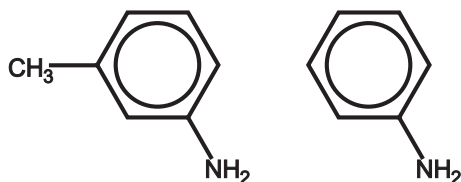
### 4.4.1 meta-Toluidin–Anilin–Mischungen

Meta-Toluidin [106] (CAS 108-44-1) per se ist ein Glasbildner mit einer Glasübergangstemperatur von 187.4 K [90], wenn auch im Vergleich zu meta-Fluoranilin ein etwas schlechterer, d.h. die Neigung zur Kristallisation bei meta-Toluidin ist größer. Reines Anilin (CAS 62-53-3) selbst kristallisiert immer, die Kristallstruktur ist bekannt [107]. Der Schmelzpunkt von Anilin liegt bei 266 K, der Siedepunkt unter Atmosphärendruck beträgt 455 K. Sein permanentes elektrisches Dipolmoment liegt bei etwa 1.5 D [108]. Sowohl meta-Toluidin als auch Anilin sind wasserstoffgebrückte Systeme.

Die Schmelztemperatur der stabilen kristallinen Modifikation ( $\alpha$ -Phase) von meta-Toluidin ist 242 K [109], die der metastabilen kristallinen Phase ( $\beta$ -Phase) 227 K. Diese Situation ist vergleichbar mit unseren Beobachtungen bei meta-Fluoranilin, das ebenfalls zwei nahe benachbarte Schmelzpunkte zu besitzen scheint.

Die Kristallstruktur der stabilen Phase von meta-Toluidin ist ähnlich zu der von Anilin: Man hat in beiden Fällen eine monokline Einheitszelle mit acht Molekülen [110]. Die Moleküle sind über die Aminogruppe mittels Wasserstoffbrücken zickzackförmig verbunden, wobei von jeder Aminogruppe zwei Bindungen ausgehen.

Meta-Toluidin siedet bei 476 K und hat eine Molmasse von 107 g/mol bei einer Dichte von 1.00 g/cm<sup>3</sup> unter Normalbedingungen, Anilin von 93 g/mol und 1.02 g/cm<sup>3</sup>. Das permanente elektrische Dipolmoment von meta-Toluidin beträgt ebenfalls etwa 1.5 D. Die Strukturformeln findet man in Abbildung 4.51. Die Substanzen wurden bei



**Abb. 4.51:** Strukturformel von meta-Toluidin (links) und Anilin (rechts).

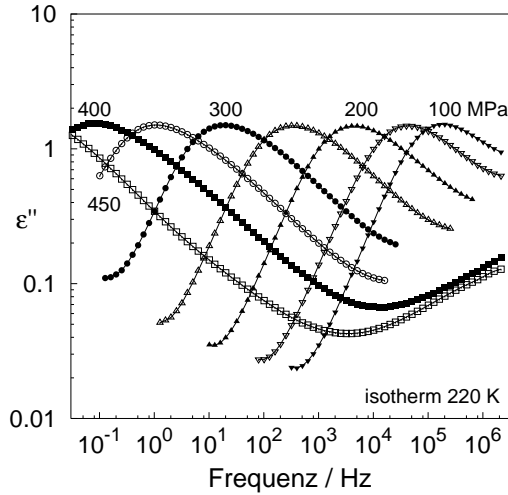
Aldrich gekauft und ohne weitere Nachbehandlung gemessen. Die Mischungsverhältnisse wurden durch Abmessen der entsprechenden Volumina mit einer Messpipette hergestellt. Die Reinheit war mit mindestens 99.5% angegeben. Die Lagerung erfolgte wie bei den übrigen Chemikalien lichtgeschützt unter trockenem Stickstoff als Schutzgas.

Die Ähnlichkeit der beiden Stoffe hinsichtlich Chemie, Masse, Dipolmoment, Glasübergangstemperatur und Kristallstruktur bietet eine aussichtsreiche Grundlage für Experimente zur Glasübergangs- bzw. Glasdynamik.

### 4.4.2 Frequenzabhängige dielektrische Messungen

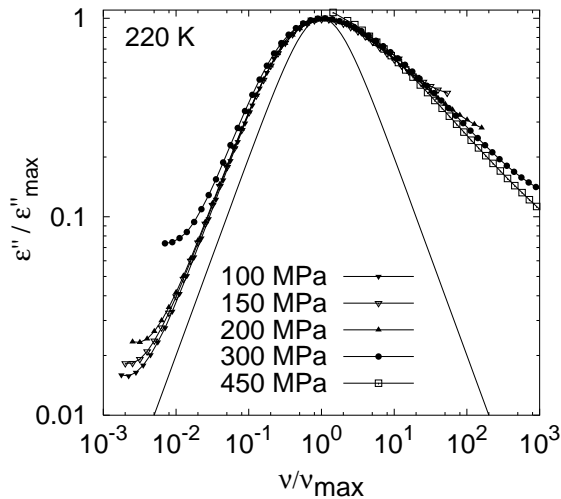
In Abbildung 4.52 findet man dielektrische Spektren einer 1:2-molaren Mischung aus meta-Toluidin und Anilin, d.h. auf ein meta-Toluidin-Molekül kommen zwei Anilinmoleküle. Qualitativ hat man dasselbe Verhalten wie bei meta-Fluoranilin mit dem

Unterschied, dass  $\alpha$ - und  $\beta$ -Relaxation bei der Mischung weiter separiert sind. Reines meta-Toluidin zeigt keine ausgeprägte Sekundärrelaxation. Anilin selbst kristallisiert, aber die Mischung, die kaum Kristallisationsneigung zeigt, weist eine deutliche Sekundärrelaxation auf.



**Abb. 4.52:** Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils der dielektrischen Funktion einer 1:2-molaren meta-Toluidin-Anilin-Mischung isotherm bei 220 K. Kompresion verlangsamt den dominierenden  $\alpha$ -Prozess. Eine deutliche  $\beta$ -Relaxation tritt bei hohen Frequenzen auf.

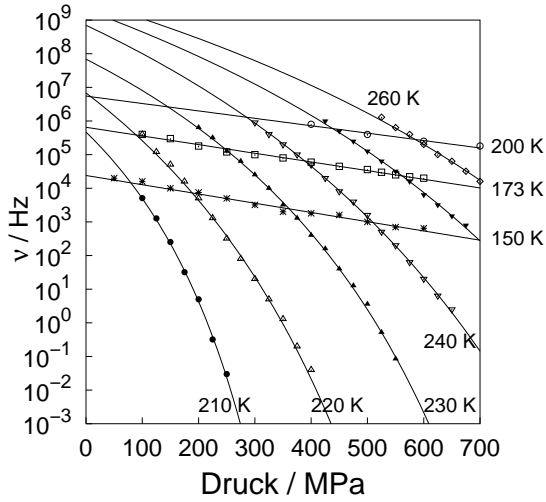
Im Blick auf die Superpositionseigenschaften der  $\alpha$ -Relaxation gilt dasselbe wie für meta-Fluoranilin: Die Niederfrequenzseite in der Auftragung des normierten Imaginärteils der dielektrischen Funktion gegenüber der auf die Frequenz des Maximums der  $\alpha$ -Relaxation normierten Frequenz stimmt für alle Drücke überein. Die Abweichungen auf der Hochfrequenzseite können durch die  $\beta$ -Relaxation erklärt werden. Abbildung 4.53 zeigt diese Skalierung exemplarisch bei 220 K.



**Abb. 4.53:** Skalierungseigenschaften der  $\alpha$ -Relaxation bei isothermer Kompression 220 K.

Hinsichtlich der Aktivierungsvolumina findet man verglichen mit meta-Fluoranilin (Abb. 4.16) ebenfalls sehr ähnliche Ergebnisse. Die  $\alpha$ -Relaxation zeigt für den Druck ein Vogel-Fulcher-Tammann-analoges Verhalten (gekrümmte Kurven in Abbildung 4.52), die  $\beta$ -Relaxation folgt einem Arrhenius-analogem Gesetz (gerade Linien in Abbildung 4.52). Die zugehörigen Fitparameter für die pVFT-Gleichung findet man in Tabelle 4.12. Die Sekundärrelaxation wird separat in Abbildung 4.55 diskutiert.





**Abb. 4.54:** Druckabhängigkeit von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Relaxation von einer 1:2-molaren meta-Toluidin-Anilin-Mischung. Die Druckabhängigkeit der  $\beta$ -Relaxation wurde bei 150, 173 und 200 K untersucht, die der  $\alpha$ -Relaxation bei 210, 220, 230, 240, 250 und 260 K. Die Frequenz des Maximums der  $\alpha$ -Relaxation gehorcht in guter Näherung der pVFT-Funktion (Gl. 4.17) mit den in Tab. 4.12 angegebenen Parametern. Die  $\beta$ -Relaxation zeigt ein Arrhenius-analoges Verhalten (Gl. 4.35) mit einem Aktivierungsvolumen von etwa  $14 \text{ \AA}^3$  (Tab. 4.13)).

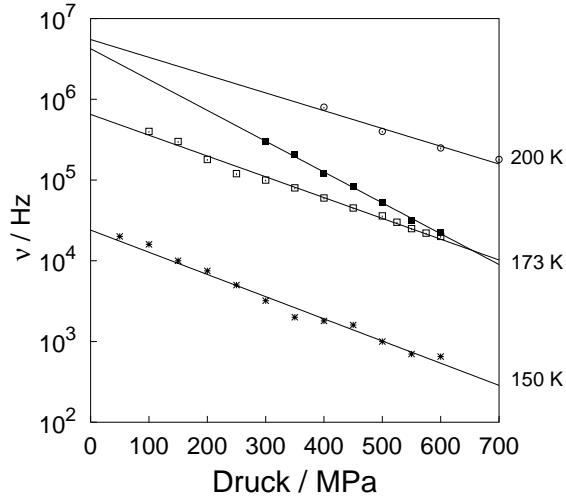
$T/\text{K}$	$\tilde{\nu}_0/\text{Hz}$	$\tilde{D}$	$p_0/\text{MPa}$	$p_g/\text{MPa}$	$V_\alpha^\#/\text{\AA}^3$
210	$4.7 \cdot 10^5$	21.1	564	274	410
220	$6.8 \cdot 10^6$	29.4	1004	437	280
230	$6.9 \cdot 10^7$	23.0	1168	609	230
240	$7.0 \cdot 10^8$	29.8	1635	781*	221*
250	$2.0 \cdot 10^9$	27.0	1896	971*	190*
260	$3.8 \cdot 10^9$	25.0	2123	1140*	197*

**Tab. 4.12:** Fitparameter der Vogel-Fulcher-Tammann-analogen Funktion für die 1:2-molare meta-Toluidin-Anilin-Mischung und Aktivierungsvolumina am Glasübergang bei  $\nu_\alpha = 1 \text{ mHz}$ . Der hochgesetzte Stern\* weist auf weit extrapolierte Werte hin.  $\tilde{\nu}_0$  ist lediglich ein Fitparameter und ist keine mikroskopische Frequenz.

Die Druckabhängigkeit der Glasübergangstemperatur folgt in guter Näherung einer linearen Gesetzmäßigkeit. Man erhält

$$T_g(p) = (190 \pm 3) \text{ K} + (6.1 \pm 0.3) \text{ K}/100 \text{ MPa} \cdot p \quad . \quad (4.34)$$

Betrachten wir nun die Sekundärrelaxation genauer (Abbildung 4.55). Auch hier ist das Verhalten der Mischung ähnlich dem der Reinsubstanz meta-Fluoranilin (Abschnitt 4.1.9). Dekompression nach Abkühlen unter hohem Druck (650 MPa) liefert ein kleineres Aktivierungsvolumen (Geradensteigung) als Kompression nach dem Abkühlen unter Atmosphärendruck (Kurven bei 173 K).



**Abb. 4.55:** Druckabhängigkeit der Sekundärrelaxation der 1:2-molaren meta-Toluidin-Anilin-Mischung. Dekompression nach Abkühlen unter hohem Druck liefert den flacheren Kurvenverlauf, Kompression nach Abkühlen unter kleinem Druck den steileren. Die Anpassungsparameter zur druckanalogen Arrhenius-Funktion (Gl. 4.35) sind in Tab. 4.13 angegeben.

Die Messungen bei 200 K und 150 K erfolgen isotherm dekomprimierend, wobei zuvor unter 650 MPa isobar mit einer Rate von etwa 0.5 K/min abgekühlt wurde. Die als offene Quadrate dargestellten Messergebnisse bei 173 K wurden ebenfalls auf dem Weg der Dekompression bestimmt. Die ausgefüllten Quadrate ergeben sich, wenn man bei kleinem Druck auf die angegeben Temperatur (173 K) abkühlt und dann isotherm komprimiert. Die zugehörigen Anpassungsparameter des Druckanalogons zum Arrhenius-Gesetz für den Fall der isothermen Dekompression (Geraden mit kleiner Steigung in Abbildung 4.55)

$$\nu_{\beta}(p) = \tilde{\nu}_{\beta 0}(T) \exp\left(-\frac{pV_{\beta}^{\#}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (4.35)$$

findet man in Tabelle 4.13.

$T/\text{K}$	$\tilde{\nu}_{\beta 0}/\text{Hz}$	$V_{\beta}^{\#}/\text{\AA}^3$
150	$2.4 \cdot 10^4$	$13 \pm 1$
173	$6.5 \cdot 10^5$	14
200	$5.5 \cdot 10^6$	14
173 (Kompression)	$7.5 \cdot 10^7$	31

**Tab. 4.13:** Aktivierungsvolumina und Versuchsfrequenzen der  $\beta$ -Relaxation der 1:2-molaren meta-Toluidin-Anilin-Mischung.  $\tilde{\nu}_{\beta 0}$  ist nur ein Fitparameter und keine mikroskopische Frequenz.

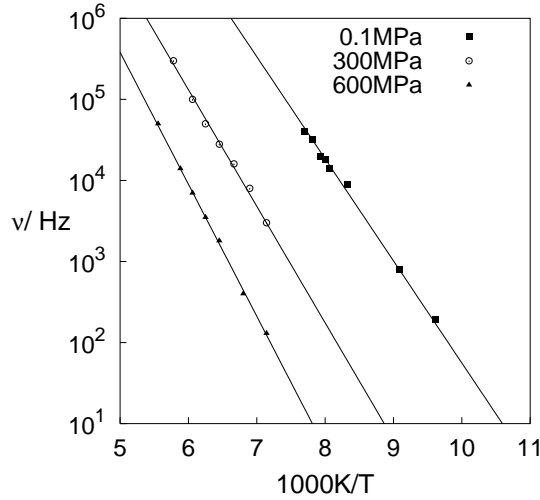
Die Aktivierungsvolumina weisen im untersuchten Bereich keine Temperaturabhängigkeit auf. Bei isothermer Kompression nach Abkühlen bei Atmosphärendruck erhält man bei 173 K eine Versuchsfrequenz von  $7.5 \cdot 10^7$  Hz bei einem Aktivierungsvolumen von  $31 \text{ \AA}^3$ .

Der  $\beta$ -Prozess ist thermisch aktiviert. Diese Aktivierungsenergie ist wie bei meta-Fluoranilin druckabhängig, wie man der Arrhenius-Auftragung in Abbildung 4.56

entnimmt. Die Anpassung erfolgt in der üblichen Weise derart, dass

$$\nu_{\beta}(T) = \nu_{\beta 0} \exp\left(-\frac{E^{\#}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad . \quad (4.36)$$

mit den in Tabelle 4.14 aufgelisteten Fitparametern.



**Abb. 4.56:** Logarithmus der Frequenz des Maximums der Sekundärrelaxation der 1:2-molaren meta-Toluidin-Anilin-Mischung als Funktion der reziproken Temperatur bei 0.1, 300 und 600 MPa Druck. Die Steigung (=Aktivierungsenergie) nimmt unter Druck zu (Tab. 4.14).

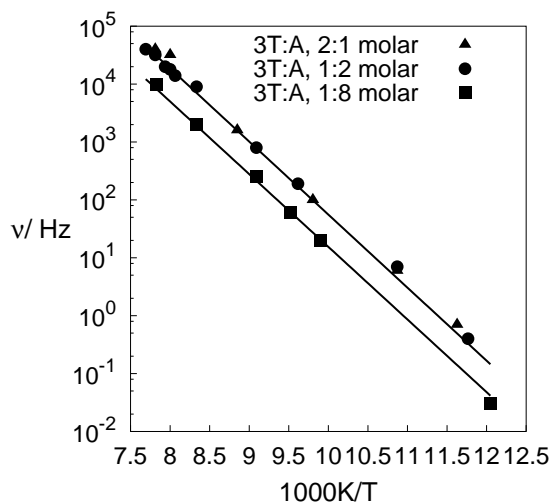
$p/\text{MPa}$	$\nu_{\beta 0}/\text{Hz}$	$E^{\#}/(\text{kJ/mol})$
0.1	$2.2 \cdot 10^{14}$	$24.1 \pm 0.5$
300	$5.7 \cdot 10^{13}$	27.5
600	$5.3 \cdot 10^{13}$	31.2

**Tab. 4.14:** Aktivierungsenergie und Versuchsfrequenzen der  $\beta$ -Relaxation der 1:2-molaren meta-Toluidin-Anilin-Mischung.

Die  $24RT_g$ -Regel (Gl. 4.25) hat bei dieser Mischung offenbar keine Gültigkeit: Bei Atmosphärendruck hat man  $24.1 (\text{kJ/mol})/(R \cdot 190 \text{ K}) = 15.3$ . Die Druckabhängigkeiten von Aktivierungsenergie und Glasübergangstemperatur verhalten sich gemäß  $1.2 \cdot 10^{-2} (\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{MPa})) / (R \cdot 6 \cdot 10^{-2} (\text{K}/\text{MPa})) = 24.1$ . Somit skalieren die Absolutwerte von Glasübergangstemperatur und Aktivierungsenergie nicht gemäß der  $24RT_g$ -Regel, wohl aber die Druckabhängigkeiten.

Darüberhinaus stellt man fest, dass die Aktivierungsenergie der Sekundärrelaxation bei den Mischungen in weiten Bereichen nicht vom Mischungsverhältnis abhängt. Der untersuchbare Bereich hinsichtlich der Mischungsverhältnisse ist auf der anilinreichen Seite durch Kristallisation und auf der toluidinreichen Seite durch das Schwächerwerden der Sekundärrelaxation – reines meta-Toluidin zeigt keine Sekundärrelaxation – begrenzt. In der Arrhenius-Auftragung (Abbildung 4.57) findet man für die Frequenz der Maxima der Sekundärrelaxation bei allen untersuchten Mischungsverhältnissen stets Geraden mit derselben Steigung, also dieselbe Aktivierungsenergie. In Zahlen heisst das  $(24.1 \pm 0.5) \text{ kJ/mol}$ .

Die Glasübergangstemperatur bei den meta-Toluidin-Anilin-Mischungen variiert im Bereich zwischen 1:8- und 8:1-molar um weniger als 5 K. Das bedeutet, nimmt man Superposition der Glasübergangstemperaturen an, dass Anilin praktisch dieselbe Glasübergangstemperatur besitzt wie meta-Toluidin, in Übereinstimmung mit [111] mit einem ebenfalls aus binären Mischungen extrapolierten  $T_g$  von etwa 190 K für Anilin.



**Abb. 4.57:** Logarithmus der Frequenz des Maximums der Sekundärrelaxation von verschiedenen meta-Toluidin(3T)-Anilin(A)-Mischungen als Funktion der reziproken Temperatur bei Atmosphärendruck. Die Steigungen (=Aktivierungsenergie) sind unabhängig vom Mischungsverhältnis.

Indizien, welche Ursachen die Sekundärrelaxation in diesen Systemen haben könnte, können durch Verändern der Mischungspartner gefunden werden. Zwei Möglichkeiten sollen im folgenden vorgestellt werden: Salol bzw. meta-Cresol als Mischungspartner. Desweiteren wird im Folgenden das Hauptaugenmerk auf die Sekundärrelaxation gerichtet.

#### 4.4.3 Salol–Anilin–Mischungen

Der Glasbildner Salol [112] (CAS 118-55-8) wurde in Mischung mit Anilin untersucht. Salol hat eine Molmasse von 214 g/mol und ist damit doppelt so schwer wie meta-Toluidin. Flüssiges Salol hat bei Normalbedingungen eine Dichte von etwa 1.1 g/cm<sup>3</sup>. Der Schmelzpunkt von Salol liegt mit 316 K etwas über Raumtemperatur. Salol besitzt ein permanentes elektrisches Dipolmoment von etwa 3 D. Die anfänglich kristalline Substanz, geliefert von Merck, wurde im Reagenzglas unter Zuhilfenahme eines Heissluftgebläses vorsichtig aufgeschmolzen. Flüssiges Salol lässt sich problemlos unterkühlen und bleibt nach dem Aufschmelzen auch nach Abkühlen auf Raumtemperatur flüssig, sofern keine Kristallisationskeime vorhanden sind. Die Glasübergangstemperatur von Salol beträgt 219 K [2]. Die Strukturformel von Salol ist in Abbildung 4.58 dargestellt.

Im Gegensatz zur meta-Toluidin-Anilin-Mischung, bei der die Veränderung des Mischungsverhältnisses die Glasübergangstemperatur kaum beeinflusst hat, findet man bei der Salol-Anilin-Mischung eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit der Glasübergangstemperatur. Je mehr Anilin die Mischung enthält, desto niedriger ist sie. Die 1:2-molare Salol-Anilin-Mischung hat eine Glasübergangstemperatur von  $(200 \pm 1)$  K,

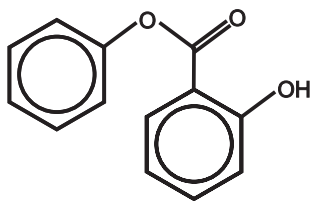


Abb. 4.58: Strukturformel von Salol.

eine 8:1-molare Salol-Anilin-Mischung ( $218 \pm 1$ ) K, was praktisch der Glasübergangstemperatur von reinem Salol entspricht, und eine anilinreiche 1:8-molare Mischung ( $192 \pm 1$ ) K. Dieses Verhalten ist verständlich, wenn man annimmt, dass die Glasübergangstemperatur der Mischung das gewichtete Mittel der Glasübergangstemperaturen der Mischungspartner ist und Anilin ein hypothetisches  $T_g$  von etwa 190 K besitzt.

Die Arrhenius-Auftragung der Frequenzen der Maxima der  $\beta$ -Relaxation der Salol-Anilin-Mischung (Abbildung 4.59) ähnelt der der meta-Toluidin-Anilin-Mischung (Abbildung 4.56) zum Verwechseln. Auch hier folgen die Frequenzen der Maxima einem Arrhenius-Gesetz. Man findet dieselbe konzentrationsunabhängige Aktivierungsenergie wie bei den meta-Toluidin-Anilin-Mischungen. Obgleich die Glasübergangstemperatur sich im Konzentrationsbereich zwischen 1:8- und 8:1-molar um etwa 25 K ändert.

Man beschränkt sich für die druckabhängigen Untersuchungen wieder auf die 1:2-molare Mischung (Abbildung 4.59). Die Aktivierungsenergie nimmt unter Druck zu.

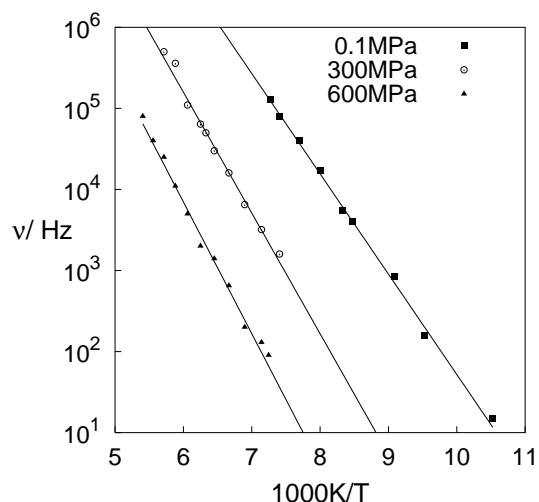


Abb. 4.59: Logarithmus der Frequenz des Maximums der Sekundärrelaxation der 1:2-molaren Salol-Anilin-Mischung als Funktion der reziproken Temperatur bei 0.1, 300 und 600 MPa Druck. Die Steigung (=Aktivierungsenergie) nimmt unter Druck zu (Tab. 4.15). Der Vergleich mit Abbildung 4.56 zeigt praktisch keine Unterschiede: Weder die Absolutwerte der Frequenzen der Maxima noch die Steigungen sind signifikant verschieden.

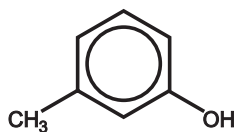
Tabelle 4.15 gibt einen raschen Überblick über die Arrhenius-Parameter Versuchsfrequenz  $\nu_{\beta 0}$  und Aktivierungsenergie  $E^\#$  der in Abbildung 4.59 eingezeichneten Anpassungen.

$p/\text{MPa}$	$\nu_{\beta 0}/\text{Hz}$	$E^\#/(\text{kJ/mol})$
0.1	$8.0 \cdot 10^{13}$	$23.7 \pm 0.5$
300	$1.4 \cdot 10^{14}$	28.5
600	$3.9 \cdot 10^{13}$	31.1

**Tab. 4.15:** Aktivierungsenergie und Versuchsfrequenzen der  $\beta$ -Relaxation der 1:2-molaren Salol-Anilin-Mischung.

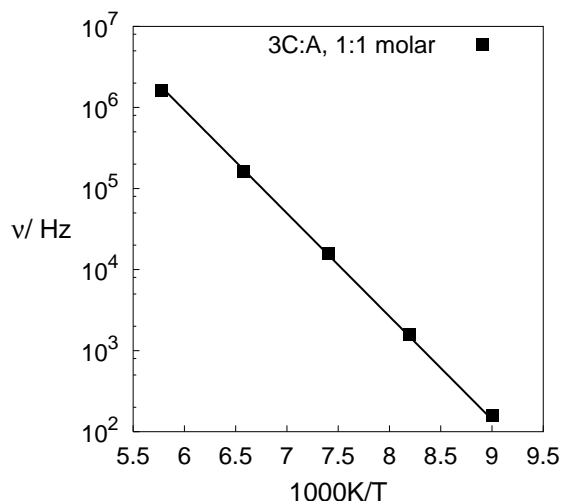
#### 4.4.4 meta-Cresol–Anilin–Mischungen

Der Glasbildner meta-Cresol (CAS 108-39-4) ( $T_g = 198 \text{ K}$  [113]) wurde in Mischung mit Anilin untersucht. Meta-Cresol ist 108 g/mol schwer und hat bei Normalbedingungen eine Dichte von etwa  $1.0 \text{ g/cm}^3$ . Der Schmelzpunkt von meta-Cresol liegt bei etwa 284 K bei Atmosphärendruck, der Siedepunkt bei 475 K. Im Gegensatz zu meta-Toluidin hat meta-Cresol statt der  $\text{NH}_2$ -Gruppe eine OH-Gruppe und zählt damit zur Familie der Phenole (meta-Cresol = 3-Methylphenol), weist aber ein vergleichbares elektrisches Dipolmoment von 1.6 D auf. Die Strukturformel von meta-Cresol ist in Abbildung 4.60 dargestellt. Die Probe mit einer Reinheit von 99.5% stammt von Aldrich. Die Lagerung erfolgt lichtgeschützt unter trockenem Stickstoff bei  $4^\circ\text{C}$ .



**Abb. 4.60:** Strukturformel von meta-Cresol.

Meta-Cresol-Anilin-Mischungen sind etwas weniger kristallisationsresistent als Salol-Anilin- bzw. meta-Toluidin-Anilin-Mischungen. Dennoch erlaubt eine äquimolare Mischung die Messung der Aktivierungsenergie der Sekundärrelaxation. Man erhält eine Aktivierungsenergie aus Abbildung 4.61 von  $(24.3 \pm 0.5) \text{ kJ/mol}$ . Das ist dasselbe Resultat wie bei den vorangegangenen Mischungen.



**Abb. 4.61:** Logarithmus der Frequenz des Maximums der Sekundärrelaxation einer 1:1-molaren meta-Cresol-Anilin-Mischung als Funktion der reziproken Temperatur bei Atmosphärendruck.

#### 4.4.5 Mögliche Ursachen der Sekundärrelaxation

Im vorliegenden Unterkapitel wurden drei verschiedene glasbildende Mischsysteme untersucht, wobei ein Mischungspartner immer Anilin war. Die anderen Mischungspartner waren das praktisch gleichgroße, chemisch ähnliche meta-Toluidin, das praktisch gleichgroße aber hinsichtlich der funktionellen Gruppen andersartige meta-Cresol und Salol, das etwa doppelt so schwer ist wie Anilin und chemisch wenig Ähnlichkeit aufweist. Bei allen Mischsystemen erhält man dieselbe Aktivierungsenergie der Sekundärrelaxation bei Atmosphärendruck. Diese liegt im Bereich von  $(24 \pm 0.5)$  (kJ/mol) unabhängig von der Konzentration (meta-Toluidin-Anilin) bzw. unabhängig vom Mischungspartner (meta-Toluidin, Salol, meta-Cresol). Die Druckabhängigkeit von etwa  $(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$  kJ/(mol · MPa) =  $(20 \pm 2)$  Å<sup>3</sup> der Frequenz des Maximums der  $\beta$ -Relaxation findet man sowohl bei der meta-Toluidin- und Salol-Anilin-Mischung. Die bei meta-Fluoranilin gültige  $24RT_g$ -Regel stimmt bei den Mischsystemen nur noch eingeschränkt, da die Glasübergangstemperaturen der Salol- bzw. meta-Toluidin-Mischung deutlich verschieden, die Aktivierungsenergien der  $\beta$ -Relaxation jedoch gleich sind. Denselben Schluss kann man aus dem abweichenden Verhalten der Druckabhängigkeiten von Glasübergang und Aktivierungsenergie ziehen.

Die Vermutung ist, dass die Anilin-Moleküle verantwortlich sind für das Auftreten der Sekundärrelaxation. Das wird unterstützt durch die Beobachtung, dass die Relaxationsstärke der Sekundärrelaxation (=Fläche unter der Relaxationskurve) bei zunehmender Anilin-Konzentration zunimmt [38]. Ein mikroskopisches Bild ist damit zwar nicht eindeutig vorgegeben, aber die Kombination aus allen verfügbaren Informationen erlaubt eine vorläufige Vorstellung von der Mikroskopie des Systems. Man weiss aus kristallographischen Studien an kristallinem Anilin, dass die Moleküle via der Aminogruppe Wasserstoffbrücken ausbilden [107]. Von meta-Toluidin ist bekannt, dass es zur Clusterbildung neigt [90, 109, 110, 114], genauso wie meta-Fluoranilin (Abschnitt 4.1.9). Man vermutet nun, dass sich die Anilin-Moleküle als Bereiche höherer Beweglichkeit zwischen den Clustern des Matrixmaterials ihrerseits auch geclustert anordnen und relaxieren können und zwar derart, dass die Aminogruppen im Zentrum der Cluster stehen. Damit fehlen Wasserstoffbrücken zwischen den Clustern und diese sollten, sofern keine sterische Behinderung vorhanden ist noch tief im Glaszustand relaxieren können. Dieses Szenario könnte die bei den Mischungen auftretende  $\beta$ -Relaxation erklären. Das Matrixmaterial (meta-Toluidin, Salol, meta-Cresol) sorgt nur dafür, dass das System glasartig bleibt. Weitreichende stabile Vernetzung wie beispielsweise in Glycerin gibt es hier nicht, das Material bleibt auch unterhalb des Glasübergang, tief im Glaszustand „weich“. Eine Korrelation zwischen der Glasübergangstemperatur und der Aktivierungsenergie bei den untersuchten Mischsystemen ist nicht zu erwarten, da die  $\alpha$ -Relaxation von beiden Mischungspartnern bestimmt wird, die Sekundärrelaxation jedoch vorwiegend von einem der beiden. Das heisst jedoch nicht, dass die relaxierenden Subsysteme das Matrixmaterial nicht beeinflussen dürfen. Vor Schwarz-weiss-Malerei sei hier ausdrücklich gewarnt.

Es ist nicht auszuschließen, dass am Sekundärprozess alle Moleküle teilhaben, wenn auch mit stark unterschiedlicher Gewichtung. Konzentrationsabhängige Messungen an der meta-Toluidin-Anilin-Mischung [38] zeigen, dass das System bis zu einem molaren Mischungsverhältnis von acht Teilen Anilin auf ein Teil meta-Toluidin stabil gegenüber Kristallisation ist. In diesem Bereich beobachtet man eine Zunahme der Relaxationsstärke der  $\beta$ -Relaxation mit steigender Anilinkonzentration. Erhöht man den Anteil von Anilin noch weiter, setzt Kristallisation ein. Ob und wie dieses Verhalten Rückschlüsse auf die mikroskopische Struktur ziehen lässt, kann mit NMR- und/oder Neutronenstreuexperimenten geklärt werden.



## 4.5 Vergleichende Diskussion

### 4.5.1 Spektrale Form der $\alpha$ -Relaxation und die Frage nach der Existenz einer $\beta$ -Relaxation

Anlegen von Druck bewirkt im Fall von meta-Fluoranilin und der 1:2-molaren meta-Toluidin-Anilin-Mischung eine scheinbare relative Verschmälerung der  $\alpha$ -Relaxation (Abbildungen 4.12, 4.53). Diese Verschmälerung ist erklärbar durch ein Separieren zweier anfangs nahe beeinander liegender Relaxationsprozesse. Die experimentellen Daten lassen zu, die spektrale Form des dominierende  $\alpha$ -Prozesses als druckunabhängig zu beschreiben. Die Form selbst weicht vom einfachen Debye-Verhalten ab. Dies ist auch einzusehen, da nur im Fall einer einzigen Relaxationszeitkonstante im System ein solcher zu erwarten wäre. Jegliche Wechselwirkung bewirkt eine spektrale Verbreiterung. Interessant ist, dass bei allen hier untersuchten Systemen die Steigung der Niederfrequenzflanke der  $\alpha$ -Relaxation druckunabhängig ist (Abbildungen 4.12, 4.14, 4.31, 4.44, 4.53). Alle Messungen zeigen eine asymmetrische Verbreiterung der  $\alpha$ -Relaxation zu hohen Frequenzen hin, was heisst, dass es eine asymmetrische Verteilung von Relaxationszeiten gibt. Propylencarbonat (Abbildung 4.31) und Glycerin (Abbildung 4.44) zeigen eine relative Verbreiterung der  $\alpha$ -Relaxation auf der Hochfrequenzseite bei steigendem Druck, also genau das entgegengesetzte Verhalten wie meta-Fluoranilin. Woran liegt das? Eine Interpretationsmöglichkeit ist die Annahme eines Sekundärprozesses. Bei Propylencarbonat und Glycerin muss dieser sehr nahe beim  $\alpha$ -Prozess liegen, und zwar so nahe, dass das Maximum dieses Sekundärprozesses noch unterhalb der Hochfrequenzflanke des  $\alpha$ -Prozesses liegt. Druckerhöhung bewirkt Separation, was sich in der relativen Auftragung (Abbildung 4.31) und Glycerin (Abbildung 4.44) als Verbreiterung der Hochfrequenzflanke äußert. Bei meta-Fluoranilin ist dieser Sekundärprozess von Natur aus spektral weiter entfernt vom  $\alpha$ -Prozess als bei den beiden anderen Einstoffsystemen. Hier bewirkt somit eine weitere Separation der Prozesse in der relativen Auftragung eine Verschmälerung der Kurvenform des  $\alpha$ -Prozesses. Die Postulate sind damit formuliert: (1) Die  $\alpha$ -Relaxation in den hier untersuchten Systemen gehorcht einer Druck-Temperatur-Zeit-Superposition, d.h. die Kurvenform der  $\alpha$ -Relaxation, dargestellt als  $\log \varepsilon''$  über dem Logarithmus der auf die Frequenz des Maximums normierten Frequenz, ist druck- und temperaturinvariant. (2) Jegliche Abweichungen davon haben ihre Ursache in einer Sekundärrelaxation.

Die Relaxationszeiten der  $\alpha$ -Relaxation werden unter Druck länger, gehorchen bei den untersuchten Glasbildnern einer mehr oder weniger stark ausgeprägten VFT-Funktion. Erstaunlich ist die zuvor erwähnte Forminvarianz des Relaxationspeaks. Woran kann es liegen, dass die  $\alpha$ -Relaxation ihr Aussehen unter Druck nicht ändert? Es besteht die Möglichkeit, dass, wie in Abschnitt 4.1.4 diskutiert, die  $\alpha$ -Relaxation ein Artefakt ist [84]. Der Sekundärprozess wäre in diesem Bild echt. Warum allerdings ein echter Prozess und das daraus resultierende Artefakt zu einer verbreiterten Hochfrequenzflanke mischen, bzw. weshalb die Separation durch Langzeitalterung [97] deutlicher wird, bleibt unklar.

Binäre Mischungen zeigen oftmals Sekundärrelaxationen [33]. Die von uns untersuchten Mischungen, die als Mischungspartner stets Anilin enthalten, zeigen unabhängig vom zweiten Mischungspartner erstaunlich ähnliche Eigenschaften. Dies wird zurückgeführt auf das Anilin-Subsystem (Abschnitt 4.4). Wo liegen die Parallelen zur Reinsubstanz meta-Fluoranilin? Zum einen findet man für den Sekundärprozess vergleichbare Aktivierungsvolumina im Bereich zwischen etwa 15 und 30 Å<sup>3</sup>. Genauso sind die Aktivierungsenergien ähnlich. Typischerweise hat man 30 kJ/mol = 0.3 eV. Das sind typische Bindungsenergien von Wasserstoffbrücken in organischen Flüssigkeiten. Die Aktivierungsvolumina betragen etwa 10 bis 20% des Molvolumens. Um ein solches Volumen anteilig pro Molekül zu realisieren unter der Randbedingung, dass nur molekulare Bausteine der Größe des Molvolumens zur Verfügung stehen, benötigt man somit 5 bis 10 Moleküle und ein Loch. Diese Argumentation ist geleitet von der Vorstellung der Clusterbildung [90].

Der Klassifizierungsversuch der Sekundärrelaxation von Ngai und Paluch [115, 116] in Johari-Goldstein-, pseudo-Johari-Goldstein- und non-Johari-Goldstein-Prozess ist mit größter Vorsicht zu handhaben. Beispielsweise sei nach deren Argument die Sekundärrelaxation in meta-Fluoranilin vom non-Johari-Goldstein-Typ. Insbesondere sollte die Druckabhängigkeit von JG- und non-JG-Relaxation verschieden sein. Die Sekundärrelaxation der ursprünglichen, von Johari untersucht und in [115] als genuine-JG-Relaxation erkannten Chlorbenzol-Dekalin-Mischung hat ein Aktivierungsvolumen, bestimmt aus der Druckabhängigkeit der Aktivierungsenergie, von etwa 26 Å<sup>3</sup> [36]. Meta-Fluoranilin weist mit 25 Å<sup>3</sup> aus der Druckabhängigkeit der Aktivierungsenergie einen sehr ähnlichen Wert auf. Genauso sind die Aktivierungsenergien mit 21.9 kJ/mol im Fall der Chlorbenzol-Dekalin-Mischung [36] und 30.6 kJ/mol [72] bei meta-Fluoranilin ähnlich. Anhand dieser Charakteristika ist man eher geneigt zu sagen, dass beide Sekundärrelaxationen vom gleichen Typ sind. Die Korrelation der Aktivierungsenergie der Sekundärrelaxation mit der Glasübergangstemperatur [72] und die Erhaltung dieser Korrelation unter Druck [36, 91] sowohl bei Chlorbenzol-Dekalin als auch bei meta-Fluoranilin sind darüberhinaus starke Indizien gegen die Einteilung in [115].

#### 4.5.2 Wege in den Glaszustand: Der isobare, isotherme und isochore Glasübergang

Das fundamentale Ergebnis ist, dass der isochore Glasübergang möglich ist und keineswegs einen Sonderfall darstellt. Hier hat man nicht nur den dynamischen Glasübergang [117] isochor erzeugt, sondern insbesondere auch den kalorischen, die Situation, wo das System Nichtergodizität aufweist. Bei meta-Fluoranilin und Glycerin wurde gezielt isochor gemessen und der isochore Weg in der Druck-Temperatur-Ebene aufgezeichnet (Abb. 4.8 und 4.41). Erstaunlich bleibt, dass die Relaxationsfrequenzen der  $\alpha$ -Relaxation bei gleichem makroskopischen Volumen der Probe über viele Größenordnungen variieren können. Entlang einer typischen Isochoren (Abbildung 4.8, Isochore (4)) hat man eine Änderung von etwa 100 MHz auf 1 mHz

zwischen 280 K, 500 MPa und 200 K, 300 MPa bei konstantem relativen Volumen  $V/V_0 = 0.872$ , wobei  $V_0$  das Volumen bei 280 K und Atmosphärendruck ist. Man schließt: Die makroskopische Massendichte treibt den Glasübergang nicht allein, denn unter Konstanthaltung derselben kann eine Flüssigkeit in den Glaszustand gebracht werden. Offenbar ist es sogar möglich eine Flüssigkeit durch Kompression dichter zu machen als ein Glas aus gleichem Material.

Der isotherme Glasübergang, das rein druckinduzierte nichtkristalline Erstarren einer Flüssigkeit, bereitet ebensowenig Probleme. Wie aus den Abbildungen der relativen Volumina von meta-Fluoranilin (4.2 und 4.3), Propylencarbonat (4.26 und 4.27) und Glycerin (4.38 und 4.39) zu sehen ist, haben durch isotherme Kompression hergestellte Gläser bei gleichen Endbedingungen eine kleinere makroskopische Massendichte als die isobar, durch klassisches Kühlen hergestellten Gläser. Eine Erklärungsmöglichkeit ist, das System in (mindestens) zwei Bereiche unterschiedlicher Massendichte aufzuteilen, ein Zweiphasenmodell aufzustellen. Dies ist prinzipiell der Zugang aller Theorien, die in ihrem Namen das freie Volumen führen. Eine einfache Schwarz-weiss-Malerei von freiem und nicht freiem Volumen ist offenbar falsch, denn sonst hätte man keinen isochoren Glasübergang. Besser scheint es zu sein, zwei Phasen zu fordern, die je nach Präparation des Glases in unterschiedlichen Anteilen vorhanden sind und miteinander im Austausch stehen. Unweigerlich drängt sich damit Joharis Bild der Inseln der Beweglichkeit [21, 33] bzw. das dazu komplementäre Bild [34, 36, 37, 38] auf. Dieses erklärt den  $\beta$ -Prozess als Relaxation von festen Clustern, die in einer beweglichen Matrix schwimmen, vergleichbar mit Eisschollen im Meer. Die Problematik der Modellierung reduziert sich auf die Frage, wie man das System in oben beschriebene Subsysteme aufteilt, die Wechselwirkung und die Dynamik derselben beschreibt.

### 4.5.3 Grüneisenparameter $\gamma_G$

Der Grüneisenparameter nach Slater [81, 82] wird für die drei chemisch einkomponentigen Systeme bestimmt. Nach Abschnitt 4.1.1 hat man in Tait-Näherung

$$\gamma_G(p, T) = \frac{1}{2A} - \frac{1}{2} \ln \left( 1 + \frac{p}{B} \right) - \frac{2}{3} \quad , \quad (4.37)$$

wobei  $A, B$  die Fitparameter aus der generalisierten Tait-Gleichung (Gl. 4.1) sind.  $A$  und  $B$  sind nicht negative reelle Zahlen. Man sieht, dass der Grüneisenparameter mit zunehmendem Druck abnimmt. Das bedeutet eine Abnahme der Anharmonizität der Potentiale in der Probe unter Druck. Darüberhinaus zeigt er praktisch keine Temperaturabhängigkeit (Tabelle 4.16). Die Temperaturunabhängigkeit deutet nach [118] auf Clusterbildung hin.

T / K	$\gamma_G(0 \text{ MPa})$	$\gamma_G(700 \text{ MPa})$
meta-Fluoranilin		
280	$3.3 \pm 0.2$	$2.7 \pm 0.2$
240	3.2	2.7
200	2.9	2.4
200 (Glas)	3.3	2.6
Propylencarbonat		
280	4.8	4.1
240	4.9	4.2
200	4.9	4.3
Glycerin		
280	4.8	4.2
240	4.5	4.0
200	4.6	4.2
200 (Glas)	4.6	4.4

**Tab. 4.16:** Grüneisenparameter nach Slater für meta-Fluoranilin, Propylencarbonat und Glycerin.

#### 4.5.4 Skalierungsparameter $1/(TV_r^w)$

Eine der wohl interessantesten Beobachtungen hinsichtlich der Frage, was den Glasübergang induziert, ist der Skalierungsparameter  $\Gamma = 1/(TV_r^w)$ .  $V_r$  ist ein relatives Volumen, in unserem Fall  $V_r(p, T) = V(p, T)/V(0.1 \text{ MPa}, 280 \text{ K})$ . Welches Volumen als Bezugsvolumen dient, ist für die Skalierungseigenschaften nicht von Relevanz.

Theoretische Überlegungen von [86] ergeben (siehe auch Abschnitt 4.1.8) für ein System mit abstoßendem Anteil des Wechselwirkungspotential von der Form  $V(r) = \epsilon(\sigma/r)^n$  den Skalierungsparameter  $1/(TV_r^{(n/3)})$ . Schreiben wir wieder allgemein  $1/(TV_r^w)$ . Die in dieser Arbeit gewonnenen Resultate für den Volumenexponenten  $w$  werden vergleichend in Tabelle 4.17 dargestellt.

Substanz	$w$	$n = 3w$
meta-Fluoranilin	$2.7 \pm 0.2$	$8.1 \pm 0.6$
Propylencarbonat	4.4	13.2
Glycerin	1.4	4.2
Van-der-Waals-System	4	12

**Tab. 4.17:** Volumenexponenten  $w$  des Skalierungsparameters  $1/(TV_r^w)$  von meta-Fluoranilin, Propylencarbonat und Glycerin.

Etwas kontraintuitiv ist das Ergebnis, dass die Potentiale nach dieser Darstellung in Glycerin, das am wenigsten druckempfindlich ist, was Relaxationszeiten und Volu-

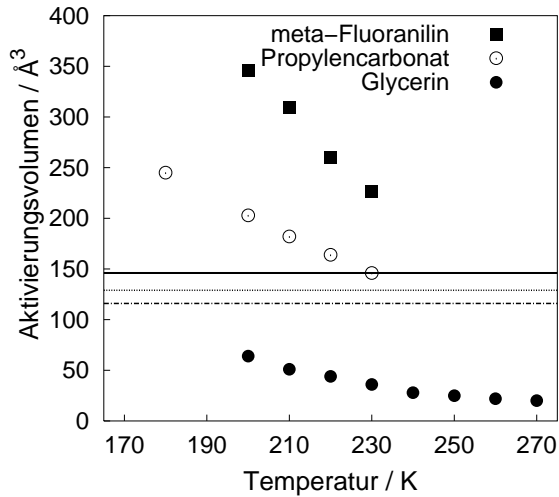
mina anbelangt, am weichsten erscheinen. Eine direkte Korrelation der Volumenexponenten mit der Fragilität gibt es ebenso nicht. Infolge der drei OH-Gruppen sind die Wasserstoffbrücken in Glycerin stärker als in meta-Fluoranilin, das wie Anilin über die  $\text{NH}_2$ -Gruppe Wasserstoffbrücken ausbilden kann. Das stark wasserstoffgebrückte Glycerin hat den kleinsten Volumenexponenten, meta-Fluoranilin mit weniger Wasserstoffbrücken den mittleren und Propylencarbonat, das überhaupt keine Wasserstoffbrücken besitzt, den größten Volumenexponenten, der überdies mit einem Wert von 4.2 der Erwartung für ein Van-der-Waals-System ( $w_{\text{vdW}} = 4$ ) sehr nahe kommt. Schlussfolgerung: Je stärker die Wasserstoffbrücken, desto kleiner der Volumenexponent und damit die Druckempfindlichkeit des Glasübergangs. Die Vermutung ist, dass die zusätzlich Bildung von Wasserstoffbrücken beim Abkühlen des Systems eine Vernetzung und Stabilisierung bewirken. Der zusätzlich von aussen angelegte Druck kann nur wenig zusätzlich ausrichten. Das System komprimiert sich mikroskopisch selbst. Je nach Anzahl und Stärke der Wasserstoffbrücken bildet sich ein weitreichendes Netzwerk (Glycerin) oder aber Cluster (meta-Fluoranilin).

Der Vergleich mit der Literatur [119] zeigt, dass die in dieser Arbeit gewonnenen Volumenexponenten in einem typischen Bereich liegen. Im Gegensatz zu bisher bekannten Daten sind meta-Fluoranilin und Propylencarbonat die ersten wirklich niedermolekularen glasbildenden Systeme, an denen der Volumenexponent des Skalierungsparameters bestimmt wurde. Die Analyse der Literaturdaten von Glycerin in [99] ergibt einen Volumenexponenten von 1.8 im Vergleich zu den hier erhaltenen 1.4. Im Rahmen des Fehlers, der im Bereich von 0.2 liegt, findet man eine gute Übereinstimmung.

Die direkte physikalische Bedeutung des gemessenen Volumenexponenten ist nicht klar. Offensichtlich ist er ein Maß für die Empfindlichkeit der  $\alpha$ -Relaxation des Systems hinsichtlich Volumenänderungen. Der Volumenexponent verhält sich wie ein Materialparameter, der größenordnungsmäßig zwischen 0 und 10 [119] liegt.

#### 4.5.5 Aktivierungsvolumina

Was steckt hinter den Aktivierungsvolumina der  $\alpha$ -Relaxation am Glasübergang? Um sich dieser Problemstellung zu nähern, ist es sinnvoll, die in den Tabellen 4.4, 4.7 und 4.11 aufgelisteten Volumina der drei Glasbildner in einer Abbildung darzustellen. Dies findet man in Abbildung 4.62.



**Abb. 4.62:** Aktivierungsvolumina von meta-Fluoranilin, Propylencarbonat und Glycerin am Glasübergangspunkt ( $\nu_\alpha = 1$  mHz) als Funktion der Temperatur. Zusätzlich sind die Molekylvolumina am Glasübergang unter Atmosphärendruck (parallel zur Abszisse) eingezeichnet (von oben nach unten: meta-Fluoranilin (durchgezogen), Propylencarbonat (gepunktet), Glycerin (strichpunktuiert))

Je größer die Fragilität des Glasbildners ist, desto größer ist sein Aktivierungsvolumen am Glasübergang, was heisst, dass die Druckempfindlichkeit mit steigender Fragilität zunimmt. Dies steht im Einklang mit den Volumendaten bei Kompression. Das Verhalten der Aktivierungsvolumina mit der Temperatur ist qualitativ bei allen hier gezeigten Glasbildnern, gleichgültig ob fragil oder nicht, dasselbe. Der  $\alpha$ -Prozess benötigt um ablaufen zu können eine gewisse thermische Energie und ein gewisses Volumen, da der Reorientierungsprozess der Moleküle Platz braucht. Nach Eyring [120] ist dieses Aktivierungsvolumen die Volumendifferenz zwischen einem aktivierten und nichtaktiviertem Zustand. Demnach scheint es in meta-Fluoranilin angeregte Zustände der Relaxatoren zu geben, die weit mehr zusätzlichen Platz brauchen als ein Molekül selbst. Eine solches Szenario lässt sich durch Cluster, Heterogenität erreichen, setzt aber eine relativ lockere Packung der Moleküle voraus. In Propylencarbonat sind die Aktivierungsvolumina etwas kleiner, was auf weniger raumgreifende Relaxationsvorgänge schließen lässt. In Glycerin, das als einziges System ein Aktivierungsvolumen, das kleiner als das Molekylvolumen ist, aufweist, mag man an Einzelmolekülrelaxation denken. Das würde bedeuten, Glycerin ist mehr oder weniger clusterfrei, in Übereinstimmung mit der gängigen Meinung, Glycerin sei ein Netzwerkglasbildner.

In Tabelle 4.18 findet man die Molekylvolumina, die sich aus dem Molvolumen bei Normalbedingungen und dem thermischen Volumenausdehnungskoeffizient bestimmen lassen. Bis auf den Fall von Glycerin sind die Molekylvolumina<sup>1</sup> kleiner

<sup>1</sup>Das Molekylvolumen ist das dem Molekül maximal zur Verfügung stehende Volumen, definiert als Quotient aus Molekülmasse und makroskopischer Massendichte.

als die Aktivierungsvolumina, liegen aber stets in der gleichen Größenordnung. Eine ähnliche Beobachtung gibt es für Polymere (z.B. Polyisopren) [30]. Bei diesen ist die Aktivierungsvolumina vergleichbar mit den Molvolumina der Monomerbausteine der Polymere. Darüberhinaus stellt man bei unseren drei Glasbildnern fest, dass das Aktivierungsvolumen für den  $\alpha$ -Prozess um so größer ist je größer das Molekülvolumen ist.

Substanz	$V_{\text{Molekül}}(T_g, 0.1 \text{ MPa})/\text{\AA}^3$
meta-Fluoranilin	146
Propylencarbonat	129
Glycerin	116

**Tab. 4.18:** Molekülvolumina von meta-Fluoranilin, Propylencarbonat und Glycerin am Glasübergang unter Atmosphärendruck.

Für ein hypothetisches Szenario bei unendlich hoher Temperatur, d.h. aus dem Verhalten des VFT-Vorfaktors  $\nu_0$  (Tabelle 4.3, 4.6 und 4.10) schließt man im Fall der Gültigkeit der pVFT-Gleichung (Gl. 4.19) auf ein Verschwinden des Aktivierungsvolumens des  $\alpha$ -Prozesses, im Fall einer Arrhenius-analogen  $\exp(-pV_\alpha^\# / k_B T)$ -Abhängigkeit der Relaxationsfrequenz im Bereich sehr hoher Temperaturen zumindest auf einen endlichen Wert des Aktivierungsvolumens. Im pVFT-Fall (Gl. 4.19) hieße das, dass  $\tilde{D}$  bei hohen Temperaturen verschwinden muss. Die Tendenz dazu ist aus den Messdaten zu meta-Fluoranilin (Tabelle 4.4) und Propylencarbonat (Tabelle 4.7) schwach zu sehen. Die Messkurven werden mit hohen Temperaturen immer weniger gekrümmt. Man kann vermuten, dass die  $\alpha$ -Relaxation bei hohen Temperaturen auch bei fragilen Systemen ein Arrhenius-analoges Verhalten zeigt (Verlauf der  $\alpha$ -Relaxation in Abbildungen 4.16 und 4.33). Im Arrhenius-analogen Fall von Glycerin (Tabelle 4.11) nehmen die Aktivierungsvolumina mit zunehmender Temperatur ab. Vermutlich erreicht  $V_\alpha^\#$  für  $T \rightarrow \infty$  einen kleinen, von Null verschiedenen Minimalwert. Die Bedeutung des hier ermittelten Aktivierungsvolumens ist nicht klar. Im Eyringschen Bild ist es die Volumendifferenz zwischen angeregten und nicht angeregten Zuständen. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist die Bestimmung des freien Volumens mittels Positronenannihilationsspektroskopie [121]. Hier wurde Glycerin untersucht mit dem Ergebnis eines mit abnehmender Temperatur *fallenden* freien Volumens. Diese Temperaturabhängigkeit ist gegenläufig zu der Temperaturabhängigkeit des Aktivierungsvolumens der  $\alpha$ -Relaxation am Glasübergang (Abbildung 4.62). Das freie Volumen aus der Positronenannihilationsspektroskopie beträgt etwa  $20 \text{ \AA}^3$  zwischen 100 und 200 K und steigt dann bis auf etwa  $100 \text{ \AA}^3$  bei 270 K an.

Unabhängig von Modellvorstellungen stellt man fest, dass die Druckempfindlichkeit der  $\alpha$ -Relaxation umso größer ist, je kälter das System ist. Ob es zu tiefen Temperaturen eine Sättigung gibt, kann aus den Messungen nicht gefolgert werden.



### 4.5.6 Fragilität unter Druck

Die Fragilität von meta-Fluoranilin, Propylencarbonat und Glycerin sind im untersuchten Druckbereich (0 – 700 MPa) druckunabhängig innerhalb des Fehlers (Tabelle 4.19).

Druck/MPa	$m$ meta-Fluoranilin	$m$ Propylencarbonat	$m$ Glycerin
100	$111 \pm 5$	$88 \pm 3$	$52 \pm 3$
200	113	89	53
300	118	88	53
400	116	91	54
500	109	92	55
600	103	89	56
aus Angell-plot	$110 \pm 5$	$90 \pm 3$	$54 \pm 3$

**Tab. 4.19:** Vergleich der Fragilität von meta-Fluoranilin, Propylencarbonat und Glycerin unter Druck. Zusätzlich ist die mittlere Fragilität, ermittelt aus den Angell-Plot 4.18, 4.35 und 4.49 angegeben.

Das Defektdiffusionsmodell von Bendler, Fontanella und Shlesinger [122] macht eine Vorhersage für die Fragilität [123]. Die Grundidee ist, dass ein Relaxationsvorgang, z.B. das Umorientieren eines Dipols, nur dann stattfinden kann, falls ein beweglicher Defekt zugegen ist. Der Glasübergang ist in diesem Bild das koagulieren der beweglichen Defekte zu Clustern. Unterhalb einer kritischen Temperatur  $T_C$  kondensieren die Defekte zu einer „Defektflüssigkeit“.  $T_C$  liegt typischerweise 25% unterhalb von  $T_g$  und somit im Bereich der Vogel-Temperatur. Ohne auf Details einzugehen werden nun die in diesem Kontext wichtigsten Formeln angegeben. Zu einen gilt für die Relaxationszeit unter Annahme einer konstanten Defektkonzentration und konstanter Versuchsfrequenz bei unendlich hoher Temperatur

$$\tau_{DD} = A_\tau \exp \left( \frac{BT_C^{1.5\gamma_{DD}}}{(T - T_C)^{1.5\gamma_{DD}} (V(p, T)/V_0)} \right) , \quad (4.38)$$

wo  $V(p, T)/V_0$  das relative Volumen bezogen auf Nulldruck und irgendeine Temperatur. Zum anderen gilt für die Fragilität im Defektdiffusionsmodell

$$m_{DD} = \frac{0.65T_C^{1.5\gamma_{DD}} B \gamma_{DD}}{T_g^{1.5\gamma_{DD}} (1 - T_C/T_g)^{1+1.5\gamma_{DD}} (V(p, T)/V_0)} . \quad (4.39)$$

Wir wissen, dass sich der Verlauf der Relaxationsfrequenzen und der Relaxationszeiten mit einer VFT-Gleichung nähern lässt. Somit setzen wir  $\gamma_{DD} = 2/3$ .  $T_C$  ist eine Temperatur in der Gegend der Vogel-Temperatur  $T_0$ . Diese wiederum ist in guter Näherung, wie man den Tabellen 4.3, 4.6 und 4.10 entnimmt, proportional zu  $T_g$ . Somit ist  $m_{DD}$  proportional zu  $B$ . Für den Vogel-Fulcher Zähler in der



Exponentialfunktion gilt dann mit Gl. 4.38

$$D = \frac{B}{V(p, T)/V_0} \quad . \quad (4.40)$$

Damit ist  $m_{DD}$  proportional zu  $D$ , welches wiederum kaum druckabhängig ist (Tabelle 4.3, 4.6 und 4.10). Das Defektdiffusionsmodells sagt somit in dieser Näherung und der eher qualitativen Betrachtung eine druckunabhängige Fragilität voraus, was nicht widersprüchlich zu den Messwerten (Tabelle 4.19) ist.

Die Ansichten in der Literatur über die Druckabhängigkeit der Fragilität sind gespalten. Manche Glasbildner scheinen praktisch keine Druckabhängigkeit der Fragilität zu zeigen [36, 124, 125] andere Autoren sehen einen deutlichen Einfluss des Drucks auf die Fragilität [12, 104, 105]. Die Tatsache, dass es einen Skalierungsparameter  $1/(TV_r^w)$  gibt, impliziert nach [125] die Dichteunabhängigkeit der Fragilität.

#### 4.5.7 Gute und schlechte Glasbildner

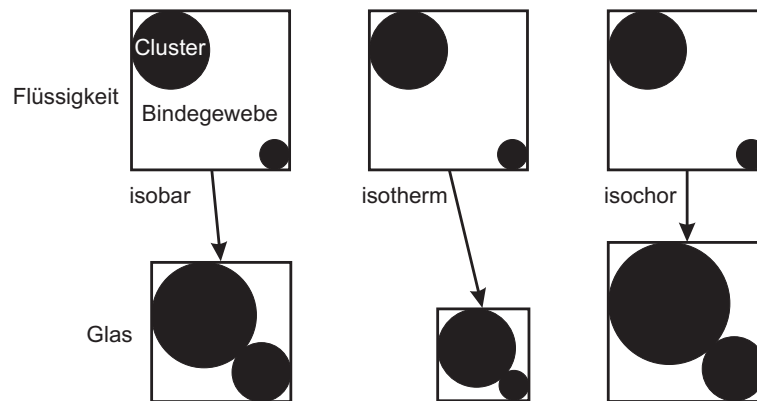
Was sind die Voraussetzungen für die Glasbildung? Es gibt ein Kriterium [22], das besagt, eine Flüssigkeit sei ein guter Glasbildner, falls der Siedepunkt etwa doppelt so hoch liegt wie der Schmelzpunkt der kristallinen Modifikation. Die Arbeit von Legrand [109] und die Beobachtung an meta-Fluoranilin suggerieren, dass der Polymorphismus der kristallinen Modifikation wesentlich hinsichtlich der Verglasungseigenschaften sein könnte. Das bedeutet, dass zwei oder mehr energetisch praktisch gleiche Kristallstrukturen, was gleichbedeutend ist mit nahe benachbarten Schmelzpunkten, existieren müssen, damit die Substanz typischerweise eher ein Glas als einen Kristall bildet. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen von Goodman an anorganischen Gläsern [14, 126], wonach Polymorphismus des kristallinen Zustands wesentlich für eine gute Glasbildung ist. Kristallines  $\text{SiO}_2$  findet man in einer Fülle von Modifikationen [127, 128]. Zu nennen sind die wichtigsten: Cristobalit, Tridymit, Quarz, Keatit, Coesit und Stishovit.

#### 4.5.8 Modell zum Glasübergang

Ungeachtet der großen Zahl verschiedener Modelle, die den Glasübergang und die Relaxationsdynamik in Glasbildnern und Gläsern beschreiben, soll hier ein qualitativer Versuch unternommen werden, den Glasübergang zu charakterisieren und ein Modell anzugeben. Die dieser Vorstellung zugrunde liegenden Ideen sind die Clustermodelle von Adam und Gibbs [27], Johari [21, 33], Goodman [126], Ingram [34], Kivelson und Tarjus [41, 43], Oguni [35] und Kasper [36, 37, 38, 91].

Das Modell zum Glasübergang fordert zwei verschiedenen Phasen. Nennen wir die eine Phase *Cluster*, die andere *Bindewebe*. Beide Phasen können aus demselben Material bestehen. Dies ist jedoch bei Mischungen nicht notwendig. Die Cluster seien dichtgepackte, wenig kompressible Objekte, die mit fallender Temperatur wachsen. Auch in der Flüssigkeit sollen diese Cluster existieren, wenngleich sie in der flüssigen, ergodischen Phase dynamisch sind und erst am Glasübergang quasistatisch und bei

der Kauzmann-Temperatur statisch werden. Damit kann man sich schon ein Bild vom isobaren Glasübergang machen: Die Cluster wachsen solange, bis sie aneinanderstoßen. Ist die Wechselwirkung zwischen den Clustern schwach, können diese noch tief im Glaszustand relaxieren. Zwar ist nur noch eine Kleinwinkellibration möglich (typischerweise wenige Grad), was aber eine Sekundärrelaxation zulässt. Die Relaxation innerhalb der Cluster und das dynamische Wachsen und Schrumpfen der Cluster findet nur noch auf sehr langen Zeitskalen statt und ist im Laborexperiment nicht mehr zu beobachten. Schematisch ist dieses Szenario im linken Teilbild von Abbildung 4.63 zu sehen. Das Gesamtvolumen verkleinert sich entsprechend der makroskopischen thermischen Volumenkontraktion.



**Abb. 4.63:** Cluster-Bindegewebe-Modell zum Glasübergang. Das umrandende Quadrat symbolisiert das relative Volumen, die schwarzen Bereiche das Clustermaterial und die weiße Restsubstanz das Bindegewebe. Der Glasübergang tritt genau dann auf, wenn die schwarzen Bereiche aneinander stoßen.

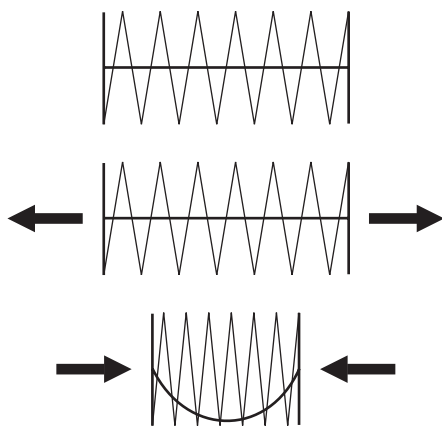
Im mittleren Teilbild von Abbildung 4.63 ist das isotherme Verglasen zu sehen. Der Glasübergang ist rein druckinduziert. Die Cluster werden kaum vom Druck beeinflusst, das Bindegewebe jedoch stark. Somit wird ein Aneinanderstoßen der Cluster durch Kompression des Bindegewebes erreicht. Es ist durchaus möglich, dass Druckanlegen bevorzugt die Moleküle in die besser gepackte Phase, also Cluster, zwingt. Das Resultat ähnelt dem des isobaren Glasübergangs mit dem Unterschied einer anderen Clustergröße und Bindegewebsbeschaffenheit.

Lässt man durch Kühlen die Cluster wachsen und reduziert gleichzeitig den Druck derart, dass die makroskopische Massendichte konstant bleibt, kann man ebenfalls den Glasübergang induzieren. Dieser Weg ist schematisch im rechten Teilbild von Abbildung 4.63 dargestellt. Das Gesamtvolumen ändert sich entsprechend der makroskopischen thermischen Ausdehnung bzw. der makroskopischen Kompressibilität.

Zu bemerken ist, dass dieses Clustermodell variabler Wechselwirkung prinzipiell auch auf Netzwerkglasbildner anwendbar ist. Dies ist der Grenzfall des unendlich ausgedehnten Clusters. In anderen Worten sind Cluster Bereiche, wo Dichtefluktuationen oder Ströme kleiner sind als in der Umgebung. Dies macht den Vergleich der Clustervorstellung mit der Modenkopplungstheorie [48, 49] interessant. Zusammen-

menfassend heisst das, dass Flüssigkeiten beziehungsweise Gläser aus dynamischen beziehungsweise quasistatischen/statischen Clustern aufgebaut sein könnten.

Wie kann man die Druckabhängigkeit der Sekundärrelaxation erklären? Nach Abschnitt 4.1.9 ist bekannt, dass die Druckempfindlichkeit bei Kompression auf höhere Drücke als der Druck, der beim Abkühlen benutzt wurde, größer ist als bei Dekompression von diesem Abkühlldruck aus. Das ist ein erstaunliches Resultat, das nicht unbedingt der Intuition entspricht. Man braucht ein Modell, das unter Druck weicher erscheint als unter Zug. Eine mögliche Erklärung kann man anhand eines einfachen mechanischen Modells geben. Eine Druckfeder, die durch einen auf Zug starren Faden etwas vorgespannt ist (Abbildung 4.64) ist ein mechanisches Analogon.



**Abb. 4.64:** Feder-Faden-Modell zur Druckabhängigkeit der  $\beta$ -Relaxation. In einer Druckfeder ist ein Faden gespannt, man wendet von aussen keine Kraft an (oberes Bild). Zieht man an den Enden der Feder, spürt man nur den Faden, das System reagiert kaum auf Dekompression (mittleres Bild). Ein Zusammendrücken der Anordnung ist leicht, das System reagiert empfindlich auf Kompression (unteres Bild).

Drückt man die Feder zusammen, so spürt man nur die weiche Feder. Zieht man an den Enden, so wirkt der starre Faden. Dekompression verändert in dieser Vorstellung in erster Näherung nichts. Dieses Modell fordert die Existenz eines Netzes, das leicht gestaucht aber nur schwer gedehnt werden kann.



## 5. Zusammenfassung und Ausblick

### 5.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein Hochdruckaufbau vorgestellt, der die Umgebung für dilatometrische und niederfrequente dielektrische Messungen an Glasbildnern unter hydrostatischen Drücken bis 700 MPa und Temperaturen zwischen 130 und 300 K bereitstellt. Die dielektrischen Messungen erlauben die Beobachtung der Dynamik zwischen 1 mHz und 1 MHz, die Dilatometrie liefert die statische Volumeninformation und überdeckt den Bereich einer etwa 30%igen Änderung des Volumens. Beide Methoden erlauben eine weitreichende Beobachtung des Glasübergangs bei niedermolekularen organischen Systemen.

Untersucht wurden die drei chemisch einkomponentigen Glasbildner meta-Fluoranilin, Propylencarbonat und Glycerin und darüberhinaus binäre Mischungen bestehend aus Anilin mit meta-Toluidin, Salol und meta-Cresol. Propylencarbonat ist ein Van-der-Waals-System. Meta-Fluoranilin und die Anilin-Mischungen bilden mittelstarke Wasserstoffbrücken aus und neigen zur Clusterbildung. Glycerin hat starke Wasserstoffbrücken.

Der Glasübergang kann sowohl isobar als auch isotherm, also rein druckinduziert, und darüberhinaus isochor erfolgen. Die entstehenden Gläser unterscheiden sich in ihrer Massendichte. Isochore Wege sind interessant, da sich hier eine Änderung der Dynamik um viele Größenordnungen beobachten lässt, während die makroskopische Massendichte konstant bleibt.

Die Glasübergangstemperatur von meta-Fluoranilin, Propylencarbonat und meta-Toluidin/Anilin steigt mit zunehmendem Druck linear an. Die Druckabhängigkeit der Glasübergangstemperatur von Glycerin ist ausgeprägt nichtlinear. Sie nimmt mit zunehmendem Druck ab.

Die  $\alpha$ -Relaxation, deren Relaxationsmaximum die strukturelle Relaxationsfrequenz bezeichnet, tritt in der flüssigen Phase auf. Kühlen und/oder Komprimieren verlangsamt diesen Prozess. Der Glasübergang findet per definitionem statt, wenn die Relaxationsfrequenz 1 mHz unterschreitet. Im Glaszustand können weitere sogenannte  $\beta$ -Relaxationsprozesse auftreten, deren Ursache noch sehr kontrovers diskutiert wird.

Das Spektrum der  $\alpha$ -Relaxation gehorcht in sehr guter Näherung bei allen Systemen einer Druck-Temperatur-Zeit-Superposition. Die Tatsache, dass bei meta-Fluoranilin und meta-Toluidin/Anilin die Kurvenbreite des Imaginärteils der dielektrischen Funktion unter Druck leicht abnimmt, bei Propylencarbonat und Glycerin dagegen leicht zunimmt, kann durch einen zweiten Relaxationsprozess, einer  $\beta$ -Relaxation erklärt werden. Bei meta-Fluoranilin und meta-Toluidin/Anilin taucht diese wohl separiert vom  $\alpha$ -Prozess bei hohen Frequenzen auf. Eine weitere Separation durch Druck macht den Einfluss der Niederfrequenzflanke der  $\beta$ -Relaxation auf

die  $\alpha$ -Relaxation kleiner und damit die Kurve schmaler. Bei Propylencarbonat und Glycerin sind die beiden Prozesse spektral näher benachbart und die  $\beta$ -Relaxation ist schwächer ausgeprägt. Ein druckinduziertes Separieren bewirkt daher eine scheinbare Verbreiterung der  $\alpha$ -Relaxation.

Die  $\beta$ -Relaxation in meta-Fluoranilin und in den Anilin-Mischungen zeigt Charakteristika einer Johari-Goldstein-Relaxation. Die Aktivierungsenergien liegen im Bereich von 30 kJ/mol, die Druckabhängigkeit beträgt etwa  $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{MPa}) = 25 \text{ \AA}^3$ . Bei meta-Fluoranilin ist die Glasübergangstemperatur korreliert mit der Aktivierungsenergie  $E^\#$  der Sekundärrelaxation via der  $E^\# = 24RT_g$ -Regel. Im Einklang mit der Druckabhängigkeit der Aktivierungsenergie findet man bei isothermen Messungen eine wegbabhängige Druckabhängigkeit der Frequenz des Maximums der Sekundärrelaxation: Die Sekundärrelaxation ist empfindlicher gegenüber Kompression als gegenüber Dekompression. Dies gibt Hinweise auf die ausgeprägte Clusterstruktur in diesen Systemen. Alterungseffekte am Glasübergang wurden beobachtet.

Die Fragilität ist ein Maß dafür, wie empfindlich die Relaxationszeit der  $\alpha$ -Relaxation auf Temperaturänderung am Glasübergang reagiert. Sie ist definiert als die Steigung der logarithmischen Relaxationszeit am Glasübergang als Funktion der auf die Glasübergangstemperatur normierten reziproken Temperatur. Sie beträgt im Fall von meta-Fluoranilin 110, bei Propylencarbonat 90 und bei Glycerin 54. Die Fragilität zeigt keine signifikante Druckabhängigkeit.

Es existiert ein stoffabhängiger Skalierungsparameter  $w$  derart, dass die Relaxationszeiten einer Substanz, aufgetragen über  $1/(TV^w)$ , wo  $T$  die Temperatur und  $V$  das Volumen, auf eine Masterkurve zusammenfallen. Bei meta-Fluoranilin beträgt dieser Parameter 2.7, bei Propylencarbonat 4.2 und bei Glycerin 1.4. Der für ein Van-der-Waals-System erwartete Wert von 4 als Volumenexponent wird bei Propylencarbonat am besten erfüllt.

Das vorgeschlagene Modell zum Glasübergang ist ein Zweiphasensystem bestehend aus Clustern und Bindegewebe. Bei hohen Temperaturen in der flüssigen Phase sind die Cluster dynamisch und werden am Glasübergang quasistatisch. Das Bindegewebe ist beweglicher als das Clustermaterial im Innern der Cluster und kann daher im Glaszustand noch relaxieren, wobei dadurch auch die Cluster als Ganzes beeinflusst werden und wie Eisschollen der Bewegung des Bindegewebes zu folgen versuchen. Je nach Art des Glasbildners ist diese Clusterstruktur mehr oder weniger stark ausgeprägt.

## 5.2 Ausblick

Der Hochdruckaufbau erlaubt standardmäßig Messungen bei Drücken bis 700 MPa und bei Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und etwa 100 K. Dies ist der geeignete Bereich um den Glasübergang an organischen Glasbildnern zu untersuchen. Messungen bei tieferen Temperaturen sind jedoch aufgrund der eingesetzten Kühltchnik nicht mit der bestehenden Apparatur möglich. Die Untersuchung hinsichtlich Tunnelsysteme bei Temperaturen unter 4 K macht eine dahingehende Erweiterung des Aufbaus wünschenswert. Da ein organisches Glas, beispielsweise glasiges Glycerin oder meta-Fluoranilin, problemlos durch geeignete thermodynamische Wege bei verschiedenen Dichten erzeugt werden kann, sind Einblicke in die Natur der Tunnelsysteme möglich durch systematische Variation der Massendichte als Parameter.

Um die Informationen über den Glasübergang zu komplettieren sind Messungen der Wärmekapazität interessant. Es stellt eine gewisse Herausforderung dar, ein Kalorimeter zu bauen, welches im Inneren der Druckzelle arbeitet. Damit wären sowohl  $C_V$  als auch  $C_p$  direkt messbar.

Eine höchst interessante Fragestellung ist der Effekt des Kristallisierens eines Stoffes beim Erwärmen. Nach Greer [20] gibt es Systeme, die beim Erwärmen aus der glasigen Phase ohne zu schmelzen kristallisieren. Man vermutet, dass sehr fragile Glasbildner mit niedriger Glasübergangstemperatur Kandidaten für ein solches Verhalten sind. Die bestehende Druckapparatur sollte in der Lage sein, nach Phänomenen dieser Art zu suchen. Der erwartete Druckbereich in welchem inverses Schmelzen, also Schmelzen beim Kühlen, auftritt, liegt bei einem von Rastogi [20, 129] untersuchten Polymersystem im 100 MPa-Bereich. Die durchzuführenden dielektrischen Messungen wären isobare Kühl-Heizzyklen bei verschiedenen Drücken. Alternativ könnte auch nach einem druckinduzierten Amorphisieren einer kristallinen Probe gesucht werden.

Eine Theorie, die den Glasübergang beschreibt, muss die druckbedingten Effekte in natürlicher Weise enthalten. Die Frage, welche thermodynamische Größe den Glasübergang induziert, ist bislang nicht mit letztendlicher Sicherheit klar. Jedoch scheint die vorgestellte Volumen-Temperatur-Skalierungsvariable eine Möglichkeit zu sein. Es könnte sinnvoll sein, eine Theorie auf dieser Variablen aufzubauen statt auf Temperatur oder Druck. Darüberhinaus muss die Theorie der Heterogenität der Gläser Rechnung tragen und die Existenz von Clustern zulassen, deren Art durch die Chemie des Systems bestimmt wird.

Aus experimenteller Sicht scheinen Neutronenstreuung und insbesondere Synchrotronstrahlung die Methoden der Zukunft zur Untersuchung der Mikroskopie des Glasübergangs und der Gläser zu sein. Eine Kombination dieser Methoden mit der Möglichkeit, beliebige Pfade in der Druck-Temperatur-Ebene zu gehen, kann den entscheidenden Fortschritt bewirken.





## Literaturverzeichnis

- [1] P. W. Anderson, *Science* **267**, 1615 (1995).
- [2] E. Donth, *The Glass Transition* (Springer, Heidelberg, 2001).
- [3] R. Casalini, S. Capaccioli, M. Lucchesi, P. A. Rolla, *Phys. Rev. E* **64**, 041504 (2001).
- [4] R. Casalini, C. M. Roland, *Phys. Rev. B* **66**, 180201(R) (2002).
- [5] R. Casalini *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **307-310**, 264 (2002).
- [6] R. Casalini, M. Paluch, C. M. Roland, *J. Phys. Chem. A* **107**, 2369 (2003).
- [7] M. Paluch, C. M. Roland, J. Gapinski, A. Patkowski, *J. Chem. Phys.* **118**, 3177 (2003).
- [8] S. Capaccioli *et al.*, *Phil. Mag. B* **82**, 651 (2002).
- [9] G. P. Johari, E. Whalley, *Faraday Symp. Chem. Soc.* **6**, 23 (1972).
- [10] C. Alba-Simionesco, in *Hydrogen-Bonded Liquids*, Hrsg. J. C. Dore, J. Teixeira (Kluwer, 1991), S. 81–88.
- [11] C. Alba-Simionesco, *J. Chem. Phys.* **100**, 2250 (1994).
- [12] M. Paluch, R. Casalini, S. Hensel-Bielowka, C. M. Roland, *J. Chem. Phys.* **116**, 9839 (2002).
- [13] C. A. Angell, in *Relaxations in Complex Systems*, Hrsg. J. L. Ngai, C. A. Angell (National Technical Information Service, Springfield, 1985), S. 3–11.
- [14] S. R. Elliot, *Physics of Amorphous Materials*, 2. Aufl. (Longman, 1990).
- [15] M. D. Ediger, C. A. Angell, S. R. Nagel, *J. Phys. Chem.* **100**, 13200 (1996).
- [16] P. G. Debenedetti, F. H. Stillinger, *Nature* **410**, 259 (2001).
- [17] A. Schönhals, F. Kremer, in *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Hrsg. F. Kremer, A. Schönhals (Springer, Heidelberg, 2003), S. 1–129.
- [18] W. Kauzmann, *Chem. Rev.* **43**, 219 (1948).
- [19] H. Tanaka, *Phys. Rev. E* **68**, 011505 (2003).
- [20] A. L. Greer, *Nature* **404**, 134 (2000).

- [21] G. P. Johari, M. Goldstein, J. Chem. Phys. **53**, 2372 (1970).
- [22] C. A. Angell, B. E. Richards, V. Velikov, J. Phys.: Condens. Matter **11**, A75 (1999).
- [23] C. A. Angell, W. Sichina, Ann. New York Acad. Sci. **279**, 53 (1976).
- [24] J.-P. Bouchaud, G. Biroli, J. Chem. Phys. **121**, 7347 (2004).
- [25] J. H. Gibbs, J. Chem. Phys. **25**, 185 (1956).
- [26] C. A. Angell, Journal of Research of the NIST **102**, 171 (1997).
- [27] G. Adam, J. H. Gibbs, J. Chem. Phys. **43**, 139 (1965).
- [28] R. Schilling, in *Collective Dynamics of Nonlinear and Disordered Systems*, Hrsg. G. Radons, P. Häussler, W. Just (Springer, Heidelberg, 2005), S. 171–202.
- [29] M. H. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys. **31**, 1164 (1959).
- [30] G. Floudas, in *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Hrsg. F. Kremer, A. Schönhalz (Springer, Heidelberg, 2003), S. 295–347.
- [31] M. Goldstein, J. Chem. Phys. **51**, 3728 (1969).
- [32] W. A. Phillips, J. Low Temp. Phys. **7**, 351 (1972).
- [33] G. P. Johari, Ann. N.Y. Acad. Sci. **279**, 117 (1976).
- [34] M. D. Ingram, G. D. Chryssikos, E. I. Kamitsos, J. Non-Cryst. Solids **131-133**, 1089 (1991).
- [35] H. Fujimori, M. Oguni, Solid State Comm. **94**, 157 (1995).
- [36] J. Köplinger, G. Kasper, S. Hunklinger, J. Chem. Phys. **113**, 4701 (2000).
- [37] G. Kasper, J. Non-Cryst. Solids **307-310**, 345 (2002).
- [38] G. Kasper, A. Reiser, J. Chem. Phys. **120**, 10339 (2004).
- [39] J. Hertling *et al.*, J. Non-Cryst. Solids **226**, 129 (1997).
- [40] A. Meyer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 027801 (2004).
- [41] D. Kivelson *et al.*, Physica A **219**, 27 (1995).
- [42] G. Tarjus, D. Kivelson, P. Viot, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 6497 (2000).
- [43] G. Tarjus *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **15**, S1077 (2003).
- [44] A. Lebedew, Trudy Cossud. Opt. Inst. **2**, 57 (1921).

- 
- [45] W. Vogel, *Glaschemie*, 2. Aufl. (VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1983).
- [46] A. R. Ubbelohde, *Melting and Crystal Structure* (Clarendon Press, Oxford, 1965).
- [47] W. J. Zachariasen, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 3841 (1932).
- [48] U. Bengtzelius, W. Götze, A. Sjölander, J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 5915 (1984).
- [49] E. Leutheusser, Phys. Rev. A **29**, 2765 (1984).
- [50] T. Franosch *et al.*, Phys. Rev. E **55**, 7153 (1997).
- [51] H. Z. Cummins, J. Phys.: Condens. Matter **11**, A95 (1999).
- [52] M. Mézard, G. Parisi, J. Phys. A: Math. Gen. **29**, 6515 (1996).
- [53] M. Mézard, G. Parisi, J. Chem. Phys. **111**, 1076 (1999).
- [54] M. Mézard, G. Parisi, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 6655 (2000).
- [55] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, London, 1976).
- [56] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, J. Appl. Phys. **44**, 5377 (1973).
- [57] M. I. Eremets, *High Pressure Experimental Methods* (Oxford University Press, New York, 1996).
- [58] D. S. Tsiklis, *Handbook of Techniques in High-Pressure Research and Engineering* (Plenum Press, New York, 1968).
- [59] S. Asada *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 11447 (2002).
- [60] N. Hill, W. Vaughan, A. Price, M. Davies, *Dielectric Properties and Molecular Behaviour* (van Nostrand Reinhold, London, 1969).
- [61] P. Debye, *Polare Molekeln* (Hirzel, Leipzig, 1929).
- [62] G. Williams, D. C. Watts, Trans. Faraday Soc. **66**, 80 (1970).
- [63] *Alpha High Resolution Dielectric Analyzer, Users's Manual*, Novocontrol GmbH, 2001, issue: 6/2001 Rev. 1.10.
- [64] P. Lunkenheimer, A. Loidl, in *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Hrsg. F. Kremer, A. Schönhalz (Springer, Heidelberg, 2003), S. 131–169.
- [65] E. Rössler, V. Novikov, A. P. Sokolov, Phase Trans. **63**, 201 (1997).

- [66] U. Schneider, Dissertation, Universität Augsburg, 2000.
- [67] P. Lunkenheimer, A. Loidl, Phys. Rev. Lett. **91**, 207601 (2003).
- [68] B. Schiener, R. Böhmer, A. Loidl, R. V. Chamberlin, Science **274**, 752 (1996).
- [69] H. Sillescu, R. Böhmer, G. Diezemann, G. Hinze, J. Non-Cryst. Solids **307-310**, 16 (2002).
- [70] R. Böhmer *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **12**, A383 (2000).
- [71] Beilstein Datenbank, meta-Fluoranilin: Beilstein Registry Number 1305471.
- [72] A. Kudlik *et al.*, J. Molec. Struct. **479**, 201 (1999).
- [73] M. Cutroni, A. Mandanici, A. Piccolo, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 6781 (1995).
- [74] T. Blochowicz, C. Tschirwitz, S. Benkhof, E. A. Rössler, J. Chem. Phys. **118**, 7544 (2003).
- [75] T. Fujima, H. Frusawa, K. Ito, Phys. Rev. E **66**, 031503 (2002).
- [76] M. Cutroni, P. Migliardo, A. Piccolo, C. Alba-Simionesco, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 5283 (1994).
- [77] O. Kircher, R. Böhmer, C. Alba-Simionesco, J. Molec. Struct. **479**, 195 (1999).
- [78] W. Suchanski, P. Minkin, S. Jurga, J. Molec. Struct. **559**, 179 (2001).
- [79] D. Morineau, C. Alba-Simionesco, M.-C. Bellissent-Funel, M.-F. Lauthié, Europhys. Lett. **43**, 195 (1998).
- [80] V. G. Baonza, M. Caceres, J. Nunez, Phys. Rev. B **51**, 28 (1995).
- [81] J. C. Slater, Phys. Rev. **57**, 744 (1940).
- [82] J. J. Gilvarry, Phys. Rev. **102**, 331 (1955).
- [83] J. K. Krüger, K.-P. Bohn, M. Pietralla, J. Schreiber, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 10863 (1996).
- [84] U. Buchenau, Phil. Mag. **84**, 1333 (2004).
- [85] C. Tschirwitz, Diplomarbeit, Universität Bayreuth, 1997.
- [86] D. W. Oxtoby, Ann. New York Acad. Sci. **484**, 26 (1986).
- [87] A. Kudlik *et al.*, Europhys. Lett. **40**, 649 (1997).
- [88] I. Avramov, J. Non-Cryst. Solids **262**, 258 (2000).

- 
- [89] D. Morineau, C. Alba-Simionesco, J. Chem. Phys. **109**, 8494 (1998).
- [90] L. Carpentier, R. Decressain, M. Descamps, J. Chem. Phys. **121**, 6470 (2004).
- [91] A. Reiser, G. Kasper, S. Hunklinger, Phys. Rev. Lett. **92**, 125701 (2004).
- [92] M. Vogel, E. Rössler, J. Chem. Phys. **115**, 10883 (2001).
- [93] Beilstein Datenbank, Propylencarbonat: Beilstein Registry Number 107913.
- [94] R. Böhmer, B. Schiener, J. Hemberger, R. V. Chamberlin, Z. Physik B **99**, 91 (1995).
- [95] U. Schneider, P. Lunkenheimer, R. Brand, A. Loidl, Phys. Rev. E **59**, 6924 (2000).
- [96] J. Wuttke *et al.*, Phys. Rev. E **61**, 2730 (2000).
- [97] U. Schneider, R. Brand, P. Lunkenheimer, A. Loidl, Phys. Rev. Lett. **84**, 5560 (2000).
- [98] C. Dreyfus *et al.*, Phys. Rev. E **68**, 011204 (2003).
- [99] C. Dreyfus *et al.*, cond-mat/0410299 (2004).
- [100] F. Fujara *et al.*, Europhys. Lett. **14**, 563 (1991).
- [101] J. Dawidowski *et al.*, Phys. Rev. E **53**, 5079 (1996).
- [102] F. J. Bermejo *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 5259 (1996).
- [103] Beilstein Datenbank, Glycerin: Beilstein Registry Number 635685.
- [104] R. L. Cook, H. E. King, C. A. Herbst, D. R. Herschbach, J. Chem. Phys. **100**, 5178 (1994).
- [105] L. J. Root, B. J. Berne, J. Chem. Phys. **107**, 4350 (1997).
- [106] Beilstein Datenbank, meta-Toluidin: Beilstein Registry Number 635944.
- [107] M. Fukuyo, K. Hirotsu, T. Higuchi, Acta Cryst. **B38**, 640 (1982).
- [108] Beilstein Datenbank, Anilin: Beilstein Registry Number 605631.
- [109] V. Legrand, M. Descamps, C. Alba-Simionesco, Thermochim. Acta **307**, 77 (1997).
- [110] M. Rukiah *et al.*, J. Appl. Cryst. **37**, 464 (2004).
- [111] C. A. Angell, J. M. Sare, E. J. Sare, J. Phys. Chem. **82**, 2622 (1978).
- [112] Beilstein Datenbank, Salol: Beilstein Registry Number 393969.

- [113] Beilstein Datenbank, meta-Cresol: Beilstein Registry Number 506719.
- [114] R. Chelli *et al.*, J. Chem. Phys. **116**, 6205 (2002).
- [115] K. L. Ngai, M. Paluch, J. Chem. Phys. **120**, 857 (2004).
- [116] K. L. Ngai, S. Capaccioli, Phys. Rev. E **69**, 031501 (2004).
- [117] G. Li *et al.*, Phys. Rev. Lett. **74**, 2280 (1995).
- [118] L. Knopoff, J. N. Shapiro, Phys. Rev. B **1**, 3893 (1970).
- [119] R. Casalini, C. M. Roland, Phys. Rev. E **69**, 062501 (2004).
- [120] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes* (McGraw-Hill, New York und London, 1941).
- [121] J. Bartos *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 11473 (2001).
- [122] J. T. Bendler, J. J. Fontanella, M. F. Shlesinger, Phys. Rev. Lett. **87**, 195503 (2001).
- [123] J. T. Bendler, J. J. Fontanella, M. F. Shlesinger, J. Chem. Phys. **118**, 6713 (2003).
- [124] K. U. Schug, H. E. King, R. Böhmer, J. Chem. Phys. **109**, 1472 (1998).
- [125] C. Alba-Simionesco, A. Cailliaux, A. Allegria, G. Tarjus, Europhys. Lett. **68**, 58 (2004).
- [126] C. H. L. Goodman, Nature **257**, 370 (1975).
- [127] G. Behnke, H. Bilz, H. Büttner, Phys. Rev. Lett. **56**, 1276 (1986).
- [128] A. Kirfel *et al.*, Acta Cryst. **A57**, 663 (2001).
- [129] S. Rastogi, G. W. Höhne, A. Keller, Macromolecules **32**, 8897 (1999).

# Dank

Das Zustandekommen dieser Arbeit wäre ohne die Mithilfe und Kooperation vieler Menschen nicht möglich gewesen. Diesen allen gebührt mein Dank.

Herrn Prof. Siegfried Hunklinger möchte ich danken für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für die Möglichkeit, im faszinierenden Gebiet der Physik der Glasbildner und Gläser arbeiten zu können.

Meinem Betreuer Herrn Dr. Gernot Kasper gebührt an dieser Stelle besonderer Dank. Bei herausragender Arbeitsatmosphäre konnten Ideen reifen, welche den wesentlichen Teil dieser Arbeit ausmachen. Sein experimentelles Wissen, seine experimentelle Erfahrung und Intuition haben zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen. Die von ihm eingeworbenen DFG-Mittel sind dabei nicht zu vergessen.

Ohne eine funktionierende Arbeitsgruppe ist eine Arbeit dieser Art kaum möglich. Ein großes Dankeschön geht an die Mitglieder der gesamten Gruppe, ehemalige und aktuelle, namentlich: Marek Bartkowiak, Maximilian Brandt, Philipp von Bülow, Andreas Burck, Xuwei Cao, Talgat Daniyarov, Andreas Fleischmann, Hsin-Yi Hao, Markus Heitz, Marc Layer, Markus Linck, Cheng-Ping Luo, Peter Nagel, Astrid Netsch, Michael Neumann, Sven Preuss, Andreas Rost, Hannes Rotzinger, Swen Rupp, Manfred von Schickfus und Jens Wagner.

Herrn Rolf Bätzner gilt mein Dank für unzählige, sehr gewinnbringende Diskussionen in physikalisch-technischen Dingen. Die gemeinsame Betreuung des Versuchs Mechanik und Vakuum des Fortgeschrittenenpraktikums wird unvergessen bleiben.

Den Servicebereichen des Kirchhoff-Instituts danke ich für die gute Zusammenarbeit. Es ist schön, wenn innerhalb eines Hauses praktisch alle anfallenden Probleme, seien sie elektronischer, mechanischer oder verwaltungstechnischer Natur, so reibungsarm gelöst werden können.

Nach aussen geht Dank an die Strohheker GmbH, speziell Herrn Martin Strohheker, für das Senkerodieren an der Kupfer-Beryllium-Druckzelle. Der Firma Berthold Pfisterer GmbH danke ich für das Bereitstellen von diversen Hilfswerkzeugen und Handhebelpressen zur Herstellung der elektrischen Steckkontakte für die dielektrischen und dilatometrischen Messungen. Herrn Batt (NGK Deutsche Berylco GmbH) danke ich für die unkomplizierte Zusammenarbeit, insbesondere für die Lieferung von Kupfer-Beryllium-Musterstücken. Sondermaße von Messingstangen für die Hochdruckdurchführung konnten dank Herrn Heinz Frey (Firma Haecker Metall

GmbH) unkompliziert beschafft werden. Ebenfalls dankt man für die Möglichkeit der Nutzung des Härteprüfgeräts der Firma Haecker, was wichtig war bei der Festlegung des Tempergrades der für die Druckzelle eingesetzten Kupfer-Beryllium-Legierung.

Meiner Familie gebührt Dank für die Unterstützung in jeder Form während meines Studiums und dieser Arbeit.